

T.C.  
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİBRİT POLİMERİK MALZEMELERİN SENTEZİ,  
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE DİŞ  
PROTEZ MALZEMELERİNDE UYGULAMALARININ  
ARAŞTIRILMASI**

SELDA SEZER

YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN-2014

**Tezin Başığı** : Hibrit Polimerik Malzemelerin Sentezi, Fizikokimyasal Özelliklerinin

İncelenmesi ve Diş Protez Malzemelerinde Uygulamalarının Araştırılması

**Tezi Hazırlayan** : Selda SEZER

**Sınav Tarihi** : 13 / 06 / 2014

Yukarıda adı geçen tez, jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

#### Sınav Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Turgay SEÇKİN (Jüri Başkanı) .....

Prof. Dr. İsmet YILMAZ (Jüri Üyesi) .....

Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK (Danışman) .....

İnönü Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Mehmet ALPASLAN

Enstitü Müdürü

## ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “hibrit polimerik malzemelerin sentezi, fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve diş protez malzemelerinde uygulamalarının araştırılması“ başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

SELDA SEZER

*Canum Aileme,*

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### HİBRİT POLİMERİK MALZEMELERİN SENTEZİ, FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE DİŞ PROTEZ MALZEMELERİNDE UYGULAMALARININ ARAŞTIRILMASI

SELDA SEZER

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

76+xii sayfa

2014

Danışman: Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK

Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmanın amacı, diş hekimliğinde 1940'lı yıllardan beri kullanılan ve hala alternatifi olmayan poli(metil metakrilat) (PMMA) diş protezi kaide malzemelerinin mekanik dayanımını artırmak ve yeni hibrit polimerik malzemeler sentezleyerek diş protez kaide malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırmasıdır. Bu amaçla PMMA'nın halloysit nanotüplerle (HNT) güçlendirilmesi, termal ve mekanik özelliklerinin iyileştirilmesi çalışmaları yapıldı; metilmetakrilat, glisidil metakrilat ve (3-aminopropil) trimetoksisilan bileşikleriyle yeni hibrit polimerik malzemeleri hazırlandı. Ayrıca PMMA-HNT nanokompozitlerinde organik ve inorganik fazlar arasında homojen dağılmayı sağlamak ve uyumlaştırma yapmak amacıyla halloysit nano tüplerinin yüzeyleri 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat (Silan A-174) ile kimyasal olarak modifiye edildi. %1-7 arasında modifiye HNT içeren nanokompozitler 64×10×2,5 mm boyutlarında mufla kalıp içerisinde hazırlandı ve örneklerin Elastikiyet modülü ve yatay dayanıklılık testleri ile termal ve yapı analizleri yapıldı. %1-3 arasında modifiye HNT ile içeren nanokompozitlerin mekanik dayanımının HNT oranının artmasıyla arttığı ancak %3'ten sonra düşmeye başladığı gözlemlendi.

ANAHTAR KELİMELELER: Hallosit, Hibrit Malzeme, Dental Kompozit Malzemeler, Sol Jel

## ABSTRACT

MSc.

### SYNTHESIS OF HYBRID POLYMERIC MATERIALS: AND INVESTIGATION OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AS DENTURE MATERIALS APPLICATIONS

SELDA SEZER

Inonu University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemistry

76+xii pages

2014

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

The aim of this study presented as master's thesis, is to improve the mechanical resistance poly (methyl methacrylate) (PMMA) denture base material that has been used since 1940's and still no alternative in dentistry and synthesis by preparing novel inorganic-organic hybrid materials with denture properties. With this purpose, improvement in thermal and mechanical properties of PMMA via halloysite nanotube (HNT) were studied. A novel polymeric hybrid material was prepared with methyl methacrylate, glycidyl methacrylate functionalized with (3-aminopropyl) trimethoxysilane. In order to ensure uniform distribution and alignment organic and inorganic phases in the PMMA-HNT nanocomposites. HNT surfaces modified chemically by 3 - (trimethoxysilyl) propyl methacrylate (Silane A-174). To determinatine elasticity modulus and tranverse strength the nanocomposite samples consisting 1-7% modified HNT were prepared in  $64 \times 10 \times 2.5$  mm size in muffle mold. Thermal and structural analysis of composites were performed. Mechanical strength of nanocomposite that consist of 1-3% modified HNT, increased with increase in HNT that begins to fall after only 3% were observed.

**KEYWORDS:** Halloysite, Hybrit Materials, Denthal Composite Materials, Sol-Gel

## TEŞEKKÜRLER

Bu çalışmanın tez konusu olarak seçilmesinde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, her konuda destek ve ilgisini esirgemeyen, bilgi ve hoşgörüsünden yararlandığım sayın hocam Doç. Dr. Ahmet GÜLTEK'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden bilgi, destek, hoşgörü ve ilgisini esirgemeyen, her zaman yanımda olan sayın hocam Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında benden bilgi, destek, hoşgörü ve ilgisini esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye, çalışmalarım sırasında FT-IR ölçümleri için ve laboratuvarını kullandığım ve benden desteklerini esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Bülent ALICI'ya sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında destek ve yardımlarını esirgemeyen her zaman yanımda olan Dr. Ayber YILDIRIM ve laboratuvar arkadaşlarım H.İbrahim DURMUŞ, Büşra AKSOY, İmren ÖZCAN, E. Sürâ KAZMAZ ve Seçkin Araştırma Grubuna,

Tez çalışmalarımında kullandığım akriliklerin temininde ve örnek kalıplarının hazırlanmasında bana yardımcı olan sayın Prof. Dr. N. Tülin POLAT, Yrd. Doç. Dr. İ. Hakkı UZUN'a ve bu çalışmalarda laboratuvar imkânlarını kullandırttığı için diş hekimliği dekanı sayın Prof. Dr. Serkan POLAT' a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında bana hoşgörü ve ilgisini esirgemeyen, her zaman yanımda olan bana moral veren ve içtenliğini esirgemeyen arkadaşlarım Betül DURGUN, Gülnihan ONAR, Hatice TOTU, Safiye GÜL'e, ve içtenliği ile hoşgörü ve ilgisini esirgemeyen sayın Dilek SEÇKİN'e teşekkür ederim.

Son olarak desteklerini hoşgörülerini ve sabırlarını hiçbir zaman esirgemeyen sevgili, babam Memet SEZER, annem Hacer SEZER, abim Hasan SEZER ve kız kardeşim Fulya SEZER'e sonsuz saygı ve teşekkür ederim.

Bu çalışmanın gerçekleşmesinde 2012/ 09 nolu 'Hibrit Polimerik Malzemelerin Sentezi, Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi ve Diş Protez Malzemelerinde Uygulamalarının Araştırılması' başlıklı proje ile maddi destek sağlayan İnönü Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi' ne teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

Özet.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xii
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1. Hibrit Malzeme .....	3
2.1.1. Sol-Jel Türevli Hibrit Malzemeler .....	5
2.1.2. Hibrit Malzemelerin Uygulamaları .....	6
2.1.3. Hibrit Malzemelerin Hazırlanması.....	7
2.2. Polimer .....	7
2.2.1. Polimerlerin sınıflandırılması.....	8
2.2.2. Polimerizasyon prosesleri.....	8
2.2.2.1. Kütle veya yığın polimerizasyonu.....	8
2.2.2.2. Çözelti polimerizasyonu.....	9
2.2.2.3. Süspansiyon polimerizasyonu .....	9
2.2.2.4. Emülsiyon polimerizasyonu .....	9
2.2.3. Polimerleşme Reaksiyonları.....	10
2.2.3.1. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu .....	10
2.2.3.2. Katılma polimerizasyonu .....	10
2.2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı .....	10
2.2.4.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn) .....	11

2.2.4.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) .....	11
2.2.4.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı (Mv).....	11
2.2.5. Polimerlerin termal özellikleri .....	12
2.3. Kil.....	12
2.3.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması.....	13
2.3.2. Kil minerallerinin yapıları.....	14
2.3.2.1. Kaolinit.....	16
2.3.2.2. Montmorillonit .....	17
2.3.2.3. Hallosit .....	18
2.4. Sol – Jel Kimyası.....	19
2.4.1.Sol jel hibrit malzeme sentezinde kullanılan bazı anorganik matrisler.....	23
2.5. Dental Kompozitler .....	24
2.5.1. Dental kompozitlerin özellikleri [62].....	24
2.5.2. Dental kompozitlerin sınıflandırılması.....	24
2.5.2.1.Kompozit dolgu malzemelerinin yapı ve parçacık büyüklüğüne göre.....	24
2.5.2.2. Kompozitlerin polimerizasyon yöntemine göre.....	25
2.5.2.3. Kompozitlerin viskozitelerine göre .....	25
2.6. Polimerik Malzeme Karakterizasyon Yöntemleri.....	25
2.6.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi.....	26
2.6.2. X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD) .....	27
2.6.3. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	29
2.6.4. Diferansiyel termal analiz (DTA) .....	30
2.6.5. Diferansiyel tarama kalorimetre (DSC) .....	30
2.6.6. Elektron Mikroskopisi.....	31
2.6.7. Taramalı (scanning) elektron mikroskobu (SEM) .....	32
2.6.8. Yüksek Performans Likit Kromatografisi (HPLC).....	34
2.6.9. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) .....	35

2.6.10. Evrensel test cihazı (Universal machine test).....	35
2.7. Tezin Amacı .....	36
3.METARYAL VE YÖNTEM .....	37
3.1. Deneysel çalışmada kullanılan araç gereç ve kimyasal maddeler.....	37
3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	37
3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan araç ve gereçler.....	39
3.2. P(MMA-ko-GMA)-APS yapısının sol jel yöntemi ile sentezlenmesi .....	40
3.2.1. Polimetilmetakrilat sentezi .....	40
3.2.2. Poligliseridil metakrilat sentezi .....	40
3.2.3. P(MMA-ko-GMA) sentezi .....	41
3.2.4. P(MMA-ko-GMA)'ın APS ile modifikasyonu .....	42
3.3. Hallosit kilinin saflaştırılması .....	43
3.3.1. Hallosit yüzeyinin modifikasyonu .....	43
3.3.2. Modifiye HNT ile PMMA'ın güçlendirilmesi .....	44
3.3.2.1. 3-(trimetoksilil) propil metakrilat'ın hidroliz ve yüzey kaplama çalışmaları .....	44
3.3.2.2. Akriliklerin Hazırlanması.....	45
3.3.2.3. Akriliklerin HNT ile güçlendirilmesi.....	45
3.3.2.4. Akriliklerin A-174 ile güçlendirilmesi.....	45
3.3.2.5. Akriliklerin metanolde hidroliz edilmiş A-174 ve HNT ile güçlendirilmesi .....	46
3.3.2.6. Akriliklerin A-174 ile modifiye edilmiş HNT ile güçlendirilmesi .....	46
3.4. GLYMO ve TEOS ile kaplanmış dental kompozit malzemelerin monomer salınım çalışmaları .....	47
3.4.1. Akriliklerin GLYMO ve TEOS ile kaplanması .....	47
3.4.2. Akriliklerin monomer salınım çalışmaları .....	47
4. KARAKTERİZASYON VE SONUÇ.....	48
4.1. P(MMA-ko-GMA) - APS Karakterizasyonu.....	48
4.2. HNT Karakterizasyonu.....	53

4.3.Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı Ve Karakterizasyonu .....	55
4.3.1. A-174 İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı.....	56
4.3.2. Saf HNT içeren Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı .....	56
4.3.3. A-174 ile Modifiye Edilmiş HNT İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Dayanımı .....	57
4.3.4. A-174 İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu .....	57
4.3.5. Saf HNT içeren Dental Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu .....	60
4.3.6. Modifiye HNT'ün Karakterizasyonu .....	62
4.3.7. A-174 ile Modifiye Edilmiş HNT İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu .....	63
4.3.6. Dental Kompozit, % 20 A-174 içeren Dental Kompozit, % 3 Saf HNT içeren Dental Kompozit, % 3 A-174 ile Modifiye Edilmiş HNT İçeren Dental Kompozitlerin Karakterizasyonlarının Karşılaştırılması.....	65
4.4.3. Akriliklerin GLYMO ve TEOS ile kaplanması .....	67
4.4.3.1. Akriliklerin monomer salınım çalışmaları .....	67
4.4.3.2. Kaplamasız örneklerin monomer salınım çalışmaları.....	68
4.4.3.3. GLYMO + Teos kaplamalı örneklerin monomer salınım çalışmaları .....	69
5. DEĞERLENDİRME VE ÖNGÖRÜLER.....	70
6. KAYNAKLAR.....	71
7. ÖZGEÇMİŞ .....	76

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Hibrit malzemelerin boyutsal skalası [15] .....	3
Şekil 2. 2. Organik-Anorganik hibrit malzemelerinin şematik gösterimi .....	5
Şekil 2. 3. Sol jel hibrit malzemeler için Organo(alkoksi)silanlar ve metal alkoksitlerin bazı öncüleri [28] .....	6
Şekil 2.4. Oktahedral birim hücresi ve birim katmanı gösterimi .....	15
Şekil 2.5. (a) Tetrahedral birim hücresi ve (b) birim katmanı gösterimi.....	15
Şekil 2.6. Silika tetrahedral zincirinin (a) yandan (b) üstten görünüşü.....	16
Şekil 2.7. Kaolinit mineralinin a) birim katmanı b) SEM fotoğrafı gösterimi.....	16
Şekil 2.8. (a) simektit killerin kimyasal yapısının gösterimi (b) tabakalı yapıların gösterimi .....	17
Şekil 2.9. Montmorillonit mineralinin SEM fotoğrafı .....	18
Şekil 2.10. a) Kaolinin SEM fotoğrafı b) Hallositin SEM fotoğrafı c) Hallositin şematik gösterimi ve yapısal birimi.....	19
Şekil 2.11. Sol-Jel süreci akım şeması gösterimi .....	20
Şekil 2.11. Silika yapılarının gösterimi .....	21
Şekil 2.12. Metal-alkoksi bileşiklerinin polimerizasyonu gösterimi.....	22
Şekil 2.13. FT-IR Spektroskopisinin şematik gösterimi .....	27
Şekil 2.14. XRD Kırınımının gösterimi .....	28
Şekil 2.15. TGA cihazı ve termogramlarının gösterimi .....	29
Şekil 2.16. DTA cihazı ve cihazın şematik gösterimi .....	30
Şekil 2.17. DSC cihazı .....	31
Şekil 2.18. Işık mikroskopunun (a) geçirimli (b) taramalı (c) elektron mikroskobu ile karşılaştırılması .....	32
Şekil 2.19. SEM cihazı ve SEM görüntüsü.....	33
Şekil 2.20. HPLC cihazı .....	34
Şekil 2.21. NMR cihazı .....	35

Şekil 3.1. MMA kullanarak sentezlenen PMMA oluşum reaksiyonu.....	40
Şekil 3.2. GMA kullanılarak sentezlenen PGMA oluşum reaksiyonu.....	41
Şekil 3.3. MMA ve GMA monomerleri kullanılarak sentezlenen P(MMA-ko-GMA) oluşum reaksiyonu.....	41
Şekil 3.5. HNT'nin A-174 ile modifikasyonu oluşum reaksiyonu .....	43
Şekil 3. 6. Mufla kalıplarında test örneklerinin hazırlanması .....	46
Şekil 4.1. PMMA, PGMA, P(MMA-ko-GMA) VE P(MMA-ko-GMA)-APS polimerleri için FTIR spektrumu.....	48
Şekil 4.2. PMMA, PGMA, P(MMA-ko-GMA) VE P(MMA-ko-GMA)-APS polimerleri için TGA termogramı .....	49
Şekil 4.3. P(MMA-ko-GMA) polimeri için DTA - TGA termogramı.....	50
Şekil 4.4. P(MMA-ko-GMA) polimerleri için DTA - TGA termogramı.....	50
Şekil 4.5. PMMA, PGMA, P(MMA-ko-GMA) VE P(MMA-ko-GMA)-APS polimerleri için DSC termogramı.....	51
Şekil 4.6. PMMA, PGMA, P(MMA-ko-GMA) VE P(MMA-ko-GMA)-APS polimerleri için DTA termogramı .....	52
Şekil 4.7. P(MMA-ko-GMA) polimerleri için SEM görüntüsü.....	52
Şekil 4.8. P(MMA-ko-GMA) polimerleri için NMR spektrumu .....	53
Şekil 4.9. HNT tüpleri için XRD görüntüsü .....	53
Şekil 4.10. HNT tüpleri için SEM görüntüsü .....	54
Şekil 4.11. HNT'nin FTIR spektrumu .....	54
Şekil 4.12. HNT tüpleri için TGA DTA termogramları .....	55
Şekil 4.13. A-174 ilaveli diş protezleri için FTIR spektrumu ( s-1 diş protez, s-2 %5 A-174 içeren diş protez, s-3 %10 A-174 içeren diş protez, s-4 %20 A-174 içeren diş protez, s-5 %30 A-174 içeren diş protez ).....	58
Şekil 4.14. A-174 ilaveli dental kompozit için TGA termogramı ( s-1 dental kompozit, s-2 %5 A-174 içeren dental kompozit, s-3 %10 A-174 içeren dental kompozit, s-4 %20 A-174 içeren dental kompozit, s-5 %30 A-174 içeren dental kompozit ).....	59

Şekil 4.15. Dental kompozit DTA, TGA termogramları .....	59
Şekil 4.16. %20 A-174 içeren dental kompozit TGA - DTA termogramlarını .....	60
Şekil 4.17. HNT ilaveli dental kompozit için FTIR spektrumu ( s-1 dental kompozit, s-6 %3 HNT ilaveli dental kompozit, s-7 %5 HNT ilaveli dental kompozit, s-8 %7 HNT ilaveli dental kompozit ) .....	61
Şekil 4.18. HNT ilaveli dental kompozit için TGA termogramı ( s-1 dental kompozit, s-6 %3 HNT ilaveli dental kompozit, s-7 %5 HNT ilaveli dental kompozit, s-8 %7 HNT ilaveli dental kompozit ) .....	62
Şekil 4.19. HNT ilaveli dental kompozit için TGA DTA termogramı .....	62
Şekil 4.20. HNT tüpleri için FTIR spektrumları.....	63
Şekil 4.21. A-174 ile modifiye edilmiş HNT tüpleri dental kompozit uygulanması ile FTIR spektrumu .....	64
Şekil 4.22. A-174 ile modifiye edilmiş HNT ilaveli dental kompozit için TGA termogramları.....	64
Şekil 4.23. A-174 ile modifiye edilmiş HNT ilaveli dental kompozit için TGA-DTA termogramları.....	65
Şekil 4.24. Dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit FTIR spektroskopisi .....	66
Şekil 4.25. dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit TGA termogramı .....	66
Şekil 4.26. dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit DTA termogram .....	67
Şekil 4.27. Monomer (metil metakrilat) salınımı için kalibrasyon grafiği.....	68

## TABLolar DİZİNİ

Tablo 2.1. AIPEA tarafından fillosilikatlardan tabakalı yapıda olan kil mineralleri için önerilen sınıflandırma .....	14
Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri .....	39
Tablo 3.2. 3-(trimetoksisilil) propil metakrilat hidroliz ve yüzey kaplama çalışmaları.....	44
Tablo 4.1. A-174 İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı .....	56
Tablo 4. 2. Saf HNT içeren Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı .....	56
Tablo 4.3. A-174 ile Modifiye Edilmiş HNT İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Dayanımı .....	57
Tablo 4.4. Monomer salınımı için standart metil metakrilat çalışılması.....	68
Tablo 4.5. Kaplamasız örneklerin monomer salınım çalışması gösterimi .....	68
Tablo 4.6. GLYMO + Teos kaplamalı örneklerin monomer salınım çalışmaları.....	69

## SİMGELER VE KISALTMALAR

TGA	Termal Gravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
XRD	X-Işını Kırınımı
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$T_m$	Erime Sıcaklığı
MMA	metil metakrilat
GMA	glisidil metakrilat
PMMA	polimetil metakrilat
PGMA	poliglisidil metakrilat
APS	3(aminopropil)trioksi silan
GLYMO	(3- glisidiloksipropil) trimetoksi silane
TEOS	Tetraethyl orthosilicate
$Bz_2O_2$	benzoil peroksit
AIBN	azobisisobütironitril
THF	tetrahidro furan
TEOS	tetra etil ortosilikat
A-174	3-(trimetoksili)propil metakrilat

## 1. GİRİŞ

Organik polimerler ve anorganik malzemeleri moleküler boyutta bir araya getirerek hibrit malzeme oluşturmak, inorganik ve organik yapıların farklılıklarına bağlı olarak büyük uğraşlar gerektirir. Ancak bu katılımı mümkün kılan ve çözümlerde gerçekleşen ılımlı kimya süreçleri geliştirilmiş ve bunun sonucunda da birçok hibrit malzeme elde edilmiştir. Bu sayede elde edilen organik-anorganik nanokompozit malzemelerde organik polimerlerin esneklik, darbe direnci ve optik özellikleri gibi avantajlarını, anorganik malzemelerin ise yüksek mekanik dayanıklılık, kimyasal direnç ve termal kararlılık gibi avantajları birleştirilmiştir [1-3].

Diş protez malzemelerinde kompozitler son 40 yıldır yaygın olarak kullanılmaktadır. Dental kompozitler amalgamlara göre daha iyi estetik özelliklere ve daha az güvenlik kaygılarına sahiptir. Ayrıca dental kompozitlerin mekanik özellikleri dental amalgamlara kıyasla daha iyi olduğundan diş hekimliğinde restoratif malzeme olarak kullanılmaktadır. Dental kompozit malzemeler tipik olarak cam veya seramik dolgulu metakrilat esaslı reçinelerdir[4]. Yaygın olarak kullanılan reçine esaslı dental restoratif malzemelerin yapılarında monomer kalıntısı bulunmasından ve bunu ağız ortamına salmasından, polimerizasyona bağlı olarak büzülme, uzun süreli aşınmadan kaynaklanan adezyon problemleri ve mekanik dayanım gibi bir çok problemleri vardır. Bu tür problemlerin üstesinden gelmek amacıyla reçine matriks içerisine son yıllarda anorganik-organik hibrit malzemeler katılmaktadır [5, 6, 9].

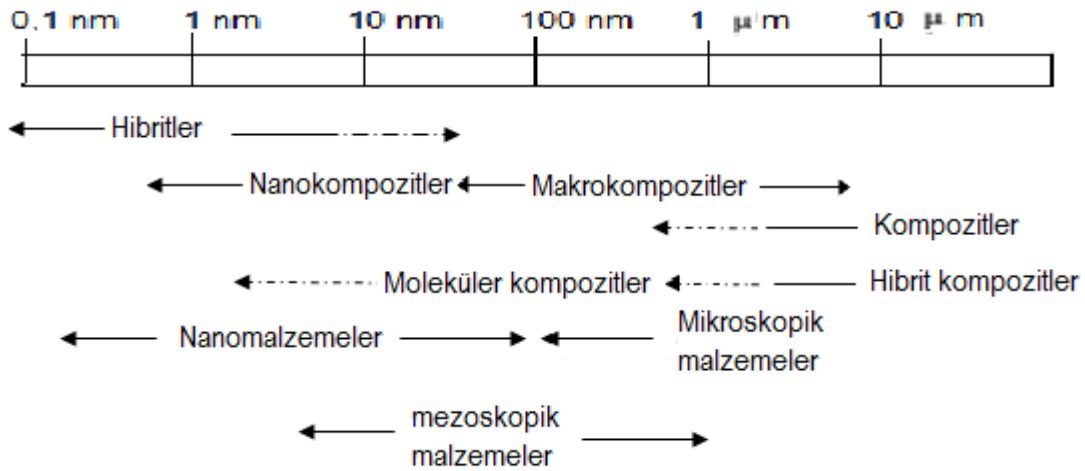
İdeal bir diş protez kaide malzemesinin bazı özelliklere sahip olması gerekir. Bunlar: biyo uyumluluk, estetik görünüm, üzerine konulan protez diş ile kuvvetli bağ yapabilmesi, kolay tamir edilebilmesi ve uygun fiziksel ve mekanik özelliklere sahip olmasıdır. Diş protez kaide malzemelerinin tarihsel geçmişine baktığımızda kemik, ahşap, fildişi ve vulkanize kauçuğun kullanıldığı görülmekte, 1940'lerden itibaren ise yaygın olarak poli(metil metakrilat) (PMMA) kullanılmaktadır. PMMA'ya alternatif olarak poliamit, epoksi reçineler, polistiren, polikarbonat ve naylon gibi değişik polimerler kullanılmış ancak tatminkâr sonuçlar elde edilememiştir. PMMA ucuz olması, iyi estetik özelliklere sahip olması ve kolay işlenebilirliğinden dolayı bu alandaki liderliğini korumakla birlikte darbe ve yorulma direnci zayıftır.

PMMA kaide malzemesinin mekanik özelliklerini iyileştirmek için karbon nanotüp (CNT), safir, aramid, polietilen ve cam gibi çeşitli fiberler kullanılmaktadır. Bunlardan, CNT'ler PMMA diş protez kaide malzemesinin darbe ve dayanım direncini artırmakta ancak esneme direncini düşürmektedir. Ayrıca, CNT'lerin renginin siyah ve maliyetinin yüksek olması kullanımını sınırlamaktadır. Hallosit nanotüpler (HNT) tabakalı silika yapısında olup, uzun çubuk ve delikli yapısı bakımından CNT'lere benzemektedir, ayrıca ucuz ve bol bulunmalarından dolayı CNT'lerin kullanıldığı birçok yerde kullanılmaktadır[7,8].

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. Hibrit Malzeme

Hibrit malzemeler, yaygın olarak bileşenlerinden biri organik diğeri anorganik olmak üzere en az iki maddenin moleküler seviyede karışmasından meydana gelen nanokompozitlerdir. Bu nanokompozitler mikroskobik boyutta olduğundan makroskobik boyuttaki geleneksel kompozitlerden oldukça farklıdırlar. Organik-anorganik hibrit malzemeler basit bir fiziksel karışım gibi görünse de gerçekte karışımı oluşturan organik ve anorganik bileşenler arasında ya hidrojen bağları ve Van der Waals bağları gibi zayıf etkileşimler veya iki faz arasında kovalent veya iyono-kovalent bağlar gibi kuvvetli etkileşimler mevcuttur. Hibrit malzemeler ya iki özgün faz arasında karakteristik bir özellik gösterir veya yeni ve farklı üstün özellikte malzemelerin oluşmasına yol açar [10-12]. Hibrit malzemeler anorganik bileşenin ısı kararlılık, düşük termal genişleme ve mekanik özellikleri ile organik bileşenin esneklik, düşük dielektrik sabiti ve işlenme kolaylığı gibi özellikleri üstün özelliklerini bir malzemede birleştirme amacıyla hazırlanmaktadır [13,14].



Şekil 2.1. Hibrit malzemelerin boyutsal skalası [15]

Hibrit malzemelerle ilgili henüz standart bir terminoloji bulunmamakla birlikte Nako'ya [15] göre üç ana grup altında toplanabilir:

- i. Yapısal hibrit malzemeler (kompozitler)
- ii. Kimyasal bağlı hibrit malzemeler
- iii. Fonksiyonel hibrit malzemeler

- i. Yapısal hibrit malzemeler (kompozitler):

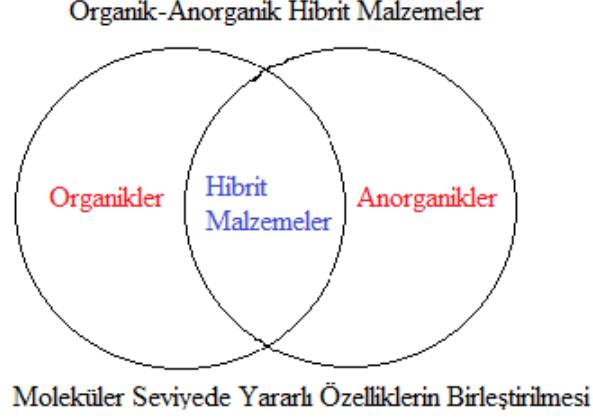
Kompozit olarak da adlandırılan yapısal hibrit malzemeler, tasarlanan malzemenin makroskobik seviyedeki bileşiminden oluşmaktadır. Bu tür organik-anorganik hibrit malzemeler genellikle inert atmosfer ve yüksek sıcaklıklarda malzemelerin fiziksel olarak karıştırılmasıyla (blend) hazırlanmaktadır [16-18]. Yapısal hibrit malzemelerin (kompozitlerin) özellikleri kendini oluşturan malzemelerin özelliklerine bağlı olarak değişir.

- ii. Kimyasal bağlı hibrit malzemeler:

Kimyasal bağlı hibrit malzemeler, yapısal hibrit malzemelerin tersine bileşenlerin atom veya moleküler seviyede karışması ve özel birleşmeleri içermektedir. Bazı hibrit malzemeler bileşenlerin arayüzeyleri arasında bazı kimyasal bağlar oluşturmasından dolayı üstün özellik ve verim gücünü göstermektedir. Bu tür malzemeler kimyasal modifikasyon yoluyla hibrit malzemeler adı altında yeni bir sınıf olarak üretilmektedir.

- iii. Fonksiyonel hibrit malzemeler:

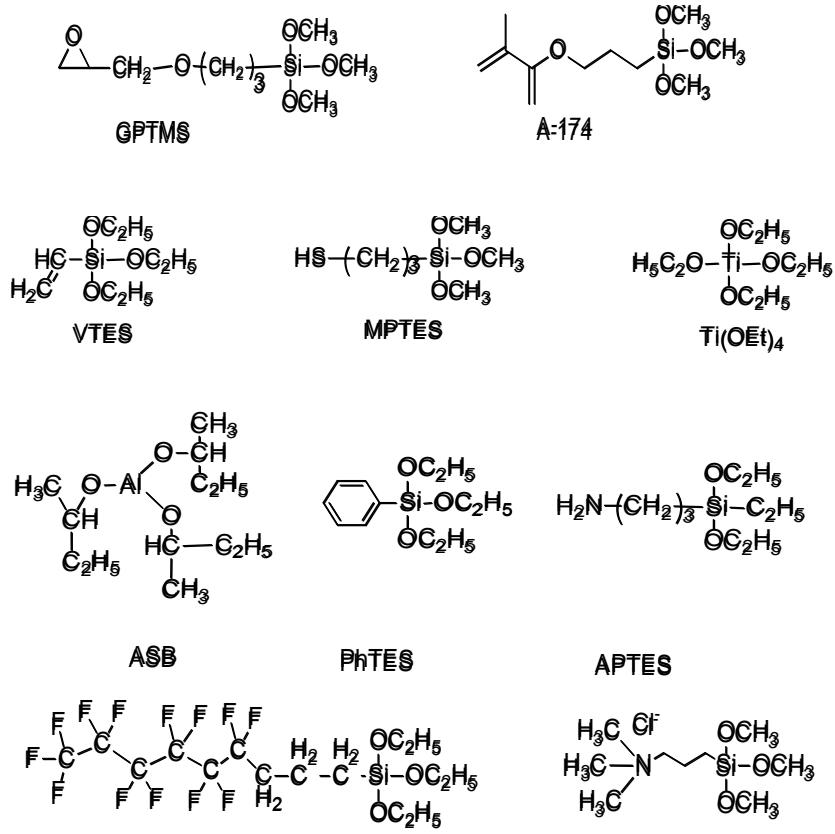
Fonksiyonel hibrit malzeme kavramı, yapısal ve kimyasal bağlı hibrit malzemelerle karşılaştırıldığında nisbeten bir belirsizlik içermekte ve henüz sistematik bir tanımlama yapılmamıştır. Fonksiyonel hibrit malzemelerin tanımlanması malzeme bilimi ve mühendisliği içerisinde yer almasına rağmen, arayüz fonksiyonlarının kullanımı ve uyumlaştırma fonksiyonlarının sonucu olarak yeni ve çok üstün özelliklere sahip olan bu malzemeleri fonksiyonel hibrit malzemeler olarak tanımlamaktadır[19,20]. Aslında hem yapısal hem de kimyasal bağlı hibrit malzemeler bileşenlerin fonksiyonlarını veya arayüz fonksiyonlarını kullandıklarından fonksiyonel hibrit malzemeler olarak değerlendirilebilir.



Şekil 2. 2. Organik-Anorganik hibrit malzemelerinin şematik gösterimi

### 2.1.1. Sol-Jel Türevli Hibrit Malzemeler

Hibrit malzemeler, boyut, homojenlik, termal, mekanik ve kimyasal dayanıklılık ve kendine özgü daha birçok özelliklerinden dolayı geleneksel polimer kompozitlerden oldukça farklıdır ve son yıllarda oldukça yaygın olarak çalışılmaktadır. “Hibrit” kelimesi yaygın olarak, malzemeyi oluşturan organik ve inorganik bileşenlerin, moleküler seviyede *in-situ* olarak sol-jel yöntemiyle hazırlanan nanokompozit malzemeleri tarif etmektedir [21-24]. Sol-jel reaksiyonlarıyla hibrit malzeme hazırlamada kullanılan öncü moleküller kolaylıkla hidroliz olabilen metal veya yarımetal alkoksitleridir. Bu alkoksitlerin hidroliz ve polikondensasyon reaksiyonları okso polimer veya metal oksitlerin oluşumuna yol açar. Sol-jel türevli organik-inorganik (hibrit) malzemeler ormocil, ormocer, ceromer, ceramer, nanomer olarak da adlandırılmaktadır[25-27]. Sol-jel yöntemiyle hazırlanmış olan hibrit malzemelerin özellikleri harmanlamayla oluşturulan organik-anorganik nanokompozitlerden çok daha farklı ve üstündür. Hibrit malzemelerin mekanik, termal, optik, yoğunluk, hidrofilik-hidrofobik ve benzer özellikleri, organik bileşenlerin kimyasal yapısı ve organik anorganik bileşenlerin oranlarına bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 2. 3. Sol jel hibrit malzemeler için Organo(alkoksi)silanlar ve metal alkoksitlerin bazı öncüleri [28]

### 2.1.2.Hibrit Malzemelerin Uygulamaları

Organik-inorganik hibrit malzemeler sadece akademik çalışmalar ve yeni malzeme tasarımları için yaratıcı bir seçenek değil aynı zamanda olağanüstü özelliklerinden dolayı birçok yenilikçi endüstri dalında uygulamaları bulunmaktadır [29-33]. Günümüzde, 80’li yıllarda geliştirilen ve konvansiyonel sol-jel kimyasını içeren, ılımlı koşullarda gerçekleşen “ılımlı kimya” yöntemiyle hazırlanan çok sayıda hibrit malzeme pazarlarda bulunmaktadır.

Ilımlı kimya yöntemi;

a) Fonksiyonel organosilanların, makromonomerlerin ve metal alkoksitlerin kopolimerizasyonu,

b) Organik bileşiklerin sol-jel türevli silika veya metal oksitler içerisinde tutuklanması ve

c) Nanokil gibi tabakalı yapıya sahip bileşiklerin organik bileşiklerce fonksiyonelleştirilmesi temeline dayanmaktadır.

Günümüzde akademik araştırmacılar tarafından önerilen “self assembly”, “hibrit metal organik kafes” (MOF), “nanobuilding blok”, “integrative synthesis”, “coupled processes” ve “bio-inspired” gibi yeni kimyasal stratejiler gelecekte, optik, elektronik, iyonik, enerji, çevre, biyoloji ve sağlık alanında kullanılacak fonksiyonel akıllı malzemelerin ve kompleks hibrit mimari yapı içerisinde yapı ve fonksiyon bakımından organize olabilen nano objelerin yapımı mümkün olacaktır [34, 35].

### **2.1.3. Hibrit Malzemelerin Hazırlanması**

Organik ve anorganik maddelerin kovalent bağlarla veya kuvvetli hidrojen bağları ile oluşan organik- anorganik sistemler bir başka deyişle yüksek kristaliniteye ve koordinasyona sahip amorf sol jel bileşiklerinde organik-anorganik türler arasında ki etkileşimin olduğu sistemlerdir [36]. Kompozit malzemelerin amacı iki malzemede her birinin üstün özelliklerini alarak yeni üstün özelliklere sahip malzeme üretmektir.

## **2.2. Polimer**

Ardarda aynı veya farklı atom ya da atom gruplarının kovalent bağlarla ya da güçlendirilmiş ikincil etkileşimler ile birbirine bağlanarak oluşturduğu makromoleküler polidispers ve genellikle heterojen yapılara polimer adı verilir[37]. Polimerler merlerden oluşur. Polimer molekülünde yer alan mer sayısına göre: mer sayısı  $10^2$ - $10^6$  civarında olup, bu sayının altında yer alan küçük molekül ağırlıklı polimerlere oligomer, yüksek olduğu yerlerde ise, genellikle makromolekül olarak adlandırılmaktadırlar [38]. O halde polimerler, büyüklük olarak bakıldığında, oligomerden makromoleküle kadar olan bölge içinde yer almaktadır.

### **2.2.1. Polimerlerin sınıflandırılması**

Polimerlerin sınıflandırılması farklı şekillerde yapılmaktadır. Bunlar:

- a) Fiziksel özelliklerine göre
- b) Kimyasal özelliklerine göre
- c) Fizikokimyasal özelliklerine göre
- d) Termal özelliklerine göre
- e) Mekanik özelliklerine göre
- f) Elektrik/magnetik özelliklerine göre
- g) Ses özelliklerine göre
- h) Optik özelliklerine göre sınıflandırma yapmak mümkündür.

### **2.2.2. Polimerizasyon prosesleri**

Monomerlerden oluşan polimer moleküllerinin elde edilmesi reaksiyonlarına polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerlerin oluşumunda farklı prosesler kullanılır. Genel olarak bu prosesler şu şekildedir.

#### **2.2.2.1. Kütle veya yığın polimerizasyonu**

Bu süreçte tepkime kabına saf monomer ve başlatıcı konularak başlatıcı etkin hale getirilir ve polimerizasyon başlatılır. Yığın polimerizasyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan ortamın devamlı olarak karıştırılması gerekir ve polimerleşme ile beraber ortamın viskozitesi artar ve karıştırma imkânsız hale gelir. Bu yüzden homojen bir ısı yalıtımı sağlanamaz ve sıcaklık kontrolü zorlaşır. Reaksiyon ortamının sıcaklığının değişmesi, elde edilen polimerin molekül ağırlığının azalmasına sebep olur.

#### **2.2.2.2. Çözelti polimerizasyonu**

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu ve hem monomeri hem de oluşmuş polimerleri iyi çözen bir çözücü ve çözücünün hareketi nedeniyle ısı transferi olduğu ve polimerizasyon ortamının sıcaklığı her zaman sabit tutulabilen polimerleşmedir. Fakat kullanılan çözücü seçimi önemlidir. Çözücü polimerik radikal ile transfere giriyorsa, ortalama molekül ağırlığı azalır ve zincir transfer sabitinin küçük olması gerekir.

#### **2.2.2.3. Süspansiyon polimerizasyonu**

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer uygun bir dağıtma ortamında süspansiyon haline getirilerek başlatıcı dağılmış halde bulunan monomer damlacıkları içinde çözünür ve ortam sürekli karıştırılarak dağıtmanın devamı sağlanır. Dağıtma ortamı olarak genellikle su kullanılır. Sisteme uygun bir ısıtma yapılarak monomer damlacıklarının küresel polimer tanecikleri haline dönüşmesi sağlanır. Bu proseste, sistem parametrelerinin ayarlanmasıyla istenilen boyutta polimer tanecikleri oluşturulabilmektedir.

#### **2.2.2.4. Emülsiyon polimerizasyonu**

Emülsiyon polimerizasyonunda, monomer, emülsiyon yapıcı bir madde yardımı ile emülsiyon ortamında dağılır ve emülsiyon ortamı olarak genellikle su seçilir. Başlatıcısı olarak da suda çözünen bir madde kullanılır ve emülsiyon yapıcı, yüzey aktif bir madde olup yapısında hidrofil ve hidrofob gruplar içerir. Emülsiyon yapıcı maddenin molekülünün büyük bir kısmı, misel denilen küçük koloidal tanecikler oluşturmak üzere toplanarak, küçük bir kısmı ise, suda moleküler halde çözünür. Çözeltideki emülsiyon yapıcı moleküller ile miseller arasında dinamik bir denge kurulur. Emülsiyon yapıcı madde miktarı monomere göre artırılırsa daha küçük boyutlarda fakat çok daha büyük sayıda misel tanecikleri oluşur.

### **2.2.3. Polimerleşme Reaksiyonları**

#### **2.2.3.1. Kondenzasyon (Basamaklı) polimerizasyonu**

Yapısında fonksiyonel grup taşıyan moleküllerin bir araya gelerek aralarında küçük bir grubun ayrılması ile gerçekleşen polimerizasyon tepkimelerine verilen isimdir. İki monomer bir araya gelerek dimer, dimer monomer bir araya gelerek trimer şeklinde monomer eklenerek devam eder. Polimerin mol kütlesi yavaş yavaş arttığı için belli bir zaman aralığında gerçekleşir.

#### **2.2.3.2. Katılma polimerizasyonu**

Monomerlerin hızlı bir şekilde ve kontrolsüz olarak birbirine katılmasıyla oluşan polimerizasyona katılma polimerizasyonu adı verilir. Molekül ağırlığı kontrolü monomerlerin hızlı bir şekilde birbirini kattığı için sağlanamamaktadır. Bu yüzden polimerizasyonun her aşamasında reaksiyon ortamında hem yüksek mol kütlesine sahip hemde düşük mol kütlesine sahip polimerler ve monomerler bulunmaktadır.

### **2.2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı**

Polimerin fiziksel özelliklerini ve kullanım yerlerini doğrudan etkileyen en önemli özelliklerden birisidir. Polimerin molekül ağırlığının artması ile polimer zincirleri arasında bulunan ikincil etkileşimler artmaktadır. Bunun sonucunda ise sentezlenen polimer malzemenin mekanik, termal, optik, elektriksel ve en önemlisi kimyasal özellikleri değişmektedir. Polimerik maddelerde, makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidispersdir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tam anlamı ile karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir. Çünkü polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşımaktadır. Molekül ağırlığı 5000-10000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi bulunmamakta, üstünde ise polimerin

mekanik dayanaklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artmaktadır. Bu nedenle, uygulamalarda polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının denetlenmesi gerekmektedir.

Polimerlerin molekül ağırlığını ölçmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir. Her yöntem aynı molekül ağırlığı ortalama değerlerini vermez. Çeşitli ortalama molekül ağırlığı tanımları vardır[39].

#### **2.2.4.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>)**

Uç grup analizi ve kolligatif özelliklerin ölçülmesi ile bulunan ve N<sub>x</sub>=Ağırlığı M<sub>x</sub> olan moleküllerin sayısı, M<sub>x</sub>=Her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$M_n = (\sum N_x M_x) / \sum N_x \quad (1)$$

#### **2.2.4.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>)**

Işık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığı olup

$$M_w = (\sum N_x M_x^2) / \sum (N_x M_x) \quad (2)$$

Şeklinde ifade edilir.

#### **2.2.4.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı (M<sub>v</sub>)**

Polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösteren ve aşağıda gösterilen Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bulunur.

$$[\eta] = K M_v^a \quad (3)$$

[η]: Viskozite sayısı

M<sub>v</sub>: Polimerin molekül ağırlığı

K ve a: Çözücü ve sıcaklığa bağlı sabitler

### 2.2.5. Polimerlerin termal özellikleri

Polimerlerde moleküller arası yapılardan kaynaklanan üç tür yapı bulunmaktadır. Bunlar; amorf, kristalin ve yarı kristalin şeklindedir. Polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ve erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) bu maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen önemli parametrelerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima  $T_g$ 'nin üzerinde  $T_m$ 'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Amorf polimerler oda şartları gibi düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır. Amorf polimerler camsı geçiş sıcaklığında ( $T_g$ ) yumuşayarak kauçuk özellik gösterirler. Camsı geçiş sıcaklığının üzerinde kolayca şekil alıp biçimlendirilebilir ve biraz daha ısıtılınca sıvılaşır. Tam kristal polimerler, camsı geçiş özellik göstermeyip hemen erirler. Yarı kristalin polimerlerde ise amorf ve kristalin bölgeler birlikte bulunmasından dolayı camsı geçiş sıcaklığında amorf polimerler gibi davranıp kırılğandır. Camsı geçiş sıcaklığını geçtikten sonra yumuşak olup şekillendirilebilir olmasıyla birlikte kristalin özelliğinden dolayı da esnek termoplastik davranış gösterirler. Erime sıcaklığına kadar termoplastik özelliğini korurlar ve erime sıcaklığında kristalin bölge de eriyerek viskoz bir kıvam oluştururlar.

Termal geçişleri belirlemek amacı ile polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin özgül hacim, kırma indisi ve dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek  $T_g$ , gerekse  $T_m$ 'nin belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler (genellikle DTA ve DSC) kullanılmaktadır.

### 2.3. Kil

Killer, feldspatlı volkanik kayaların fiziksel ve kimyasal bozunmalarıyla, basit bir kimyasal formülle gösterilemeyen hidratize alüminyum silikatlardan meydana gelmiştir. Genelde kil terimi doğal yollardan oluşmuş, ince taneli, belirli miktarda su ile karıştırıldığında plastikleşebilen ve kurutulduğunda veya pişirildiğinde sertleşebilen malzemeleri anlatmak için kullanılır. Güçlü bir hava akımının etkisi altında kayaların aşınması ile oluşmuştur. Rüzgâr ve su gibi etmenler aracılığı ile büyük yataklar halinde bulunmaktadır.

Killer için bugün bile kesin bir tanım verilmemiş olmakla birlikte yaygın olarak birçok meslek grubu tarafından farklı anlamlarda kullanılabilmektedir[40-43]. Örneğin mineroloji kitaplarında üç ayrı tanımı yan yana görebiliriz.

- a) Yarıçapı 1/256 mm'den daha küçük olan minerallerin kesri
- b) Kil boyutunda olan sediment parçacıklarının tümü
- c) Fillosilikat gruplarını içeren mineraller.

Bu tanımlardan üçüncüsü fizikçiler ve kimyacılar tarafından benimsenip kullanılmaktadır. Gerek dağılımındaki bolluk, gerekse kullanım alanlarındaki olağanüstü boyutlardaki çeşitlilik nedeni ile killer, bugüne kadar binlerce araştırmacı tarafından incelenmiş ve bir o kadar da patente konu olmuştur. Kil mineralleri seramik, petrol arama ve arıtma, kağıt, kauçuk, kozmetik, farmakoloji, malzeme ve pek çok kimyasal maddenin gerek üretim ve gerekse arıtımında ham ve yardımcı madde olarak kullanılmaktadır [44].

### 2.3.1. Kil minerallerinin sınıflandırılması

Kil minerallerinin sınıflandırılması ve terminolojisi yıllarca gerek ulusal gerekse cay düzeyde tartışılmıştır. İngiltere Mineroloji Topluluğunun Kil Mineralleri Grubu'nun yaptığı bir tanıma göre kristalin kil mineralleri, zincir ve tabakalı yapı olmak üzere ikiye ayrılmıştır. Tabakalı yapıda olanlar ise 2:1 ve 1:1 grubu olmak üzere ikiye bölünmüştür.

Association Internationale pour L'Etude des Argiles (A.I.P.E.A.) adlı terminoloji ve sınıflandırma alt komitesinin 1963 yılında Stockholm'de yapılan International Clay Conference'ında sunduğu ve 31 ülkenin bilim adamları tarafından kabul edilen sınıflandırma şu şekildedir[45].

Tip	Grup (x=tabaka yükü)	Alt grup	Örnek
	Pirofillit-talk $x \approx 0$	Pirofillitler	Pirofillit
		Talklar	Talk

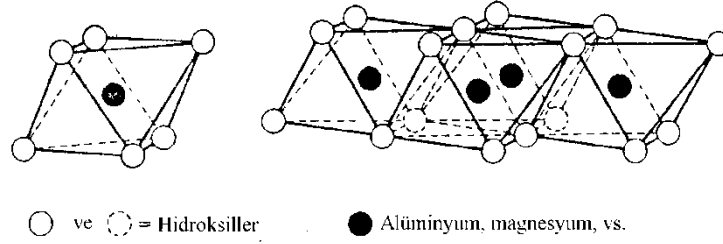
2:1	Smektit veya Montmorillonit- sapionit $x \approx 0.5-1$	Dioktahedral smektitler veya montmorillonitler	Montmorillonit, beidellit, nontronit
		Trioktahedral smektitler veya sapionitler	Sapionit, hektorit
	Vermikulit $x \approx 1-1,5$	Dioktahedral vermikulit	Dioktahedral vermikulit
		Trioktahedral vermikulit	Trioktahedral vermikulit
	Mika $x \approx 2$	Dioktahedral mikalar	Muskovit, paragonit
		Trioktahedral mikalar	Biotit, filogopit
	Gevrek mika $x \approx 4$	Dioktahedral gevrek mikalar	Margarit
		Trioktahedral gevrek mikalar	Sibertit, brandisit
2:1:1	Clorit X değişken	Dioktahedral kloritler	
		Trioktahedral kloritler	Penin, proklorit
1:1	Kaolinit-serpentin $x \approx 0$	Kaolinitler	Kaolinit, Hallosit
		Serpentinler	Krizolit, lizarid, antigorit

Tablo 2.1. AIPEA tarafından fillosilikatlardan tabakalı yapıda olan kil mineralleri için önerilen sınıflandırma

### 2.3.2. Kil minerallerinin yapıları

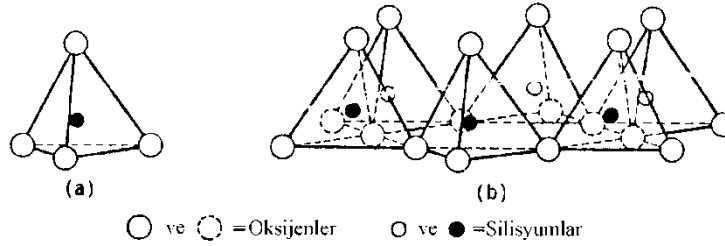
Kil mineralinin yapılarını kontrol eden özellikler, kil minerallerinin bileşimi, organik maddeler, yapı, çözünen tuzlar, değişebilen iyonlar, kil içinde bulunan yabancı minerallerinin bileşimidir. Kil minerallerinin yapıları, kristal yapılara bağlı olup birbirinden farklı iki yapısal birim olarak ortaya çıkmıştır[46,47].

Yapılardan birincisi; merkezde Al, Fe veya Mg atomlarında biri, köşelerde ise merkez atomdan eşit uzaklıkta  $O^{2-}$  veya  $OH^-$  iyonlarını içeren düzgün sekizyüzlü oktahedral yapı birleşerek bir tabaka oluştururlar. Böylece oluşan tabaka içerisindeki atomlar eğer Al ise  $Al_2(OH)_6$  formülü ile gösterilen gipsit veya alümina, Mg ise  $Mg_3(OH)_6$  formülü ile gösterilen brusiti oluştururlar.



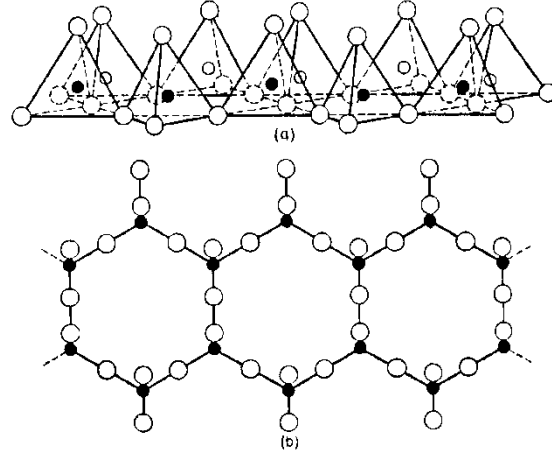
Şekil 2.4. Oktahedral birim hücresi ve birim katmanı gösterimi

İkinci yapı birimi, merkezde Si atomu köşelerde ise  $O^{2-}$  veya  $OH^-$  iyonlarını içeren düzgün dört yüzlü yani tetrahedral yapıdır.



Şekil 2.5. (a) Tetrahedral birim hücresi ve (b) birim katmanı gösterimi

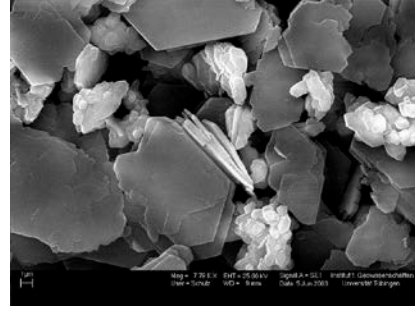
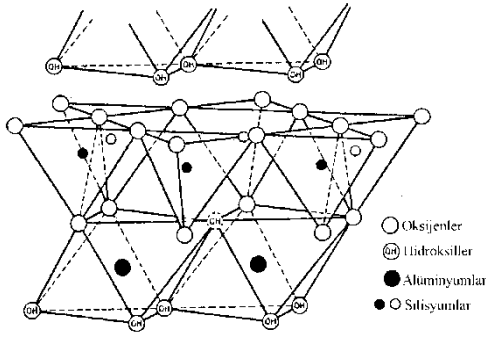
Bu düzgün dört yüzlüler altıgen biçimi sıralanarak silika adı verilen ve bileşimi  $Si_4O_6(OH)_4$  olan bir tabaka oluşturmaktadırlar. Doğal halde, farklı özellikteki pek çok kil minerali genellikle birbiriyle karışmış halde bulunur. Örneğin, montmorillonit ve illit karışık halde bulunursa bentonit adını alır.



Şekil 2.6. Silika tetrahedral zincirinin (a) yandan (b) üstten görünüşü

### 2.3.2.1. Kaolinit

Kaolinit minerali, silika tetrahedral tabakası ile alümina oktahedral tabakasının üst üste gelmesiyle oluşan yapıdır.



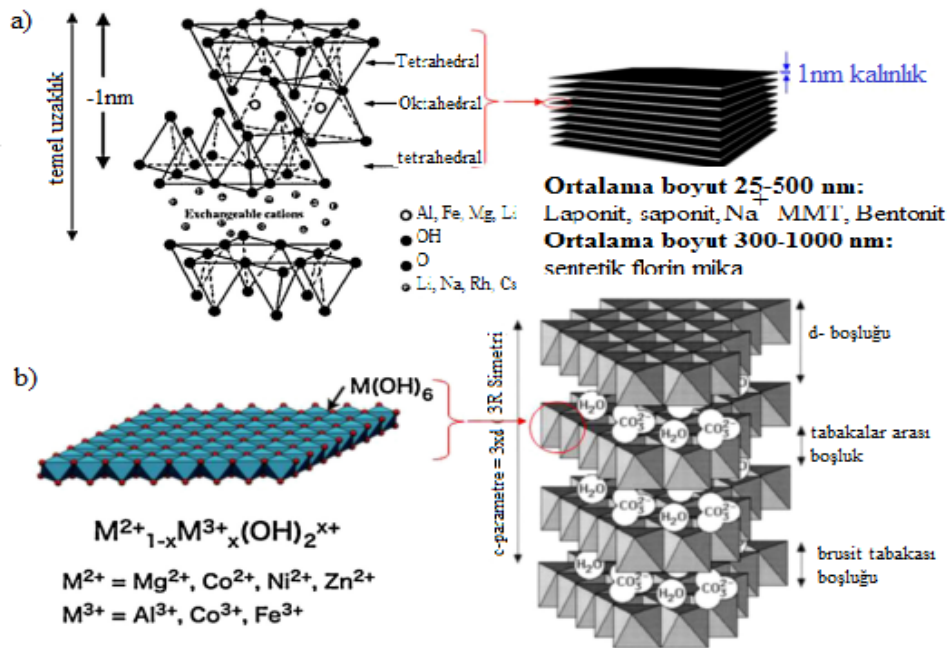
Şekil 2.7. Kaolinit mineralinin a) birim katmanı b) SEM fotoğrafı gösterimi

Şekil 2.7.'de görüldüğü gibi tetrahedrallerin tepeleri ile oktahedrallerin bir yüzündeki iyonlar yeni bir düzlem oluşturmakla birlikte bu katmanın kalınlığı yaklaşık silika ( $4.65\text{\AA}$ ) ve alümina ( $5.05\text{\AA}$ ) tabakalarının kalınlıklarının toplamına eşittir. Katman kalınlığından dolayı kaolin şeritlerinin arasına çok fazla su girmediğinden şişme gözlenmez.

### 2.3.2.2. Montmorillonit

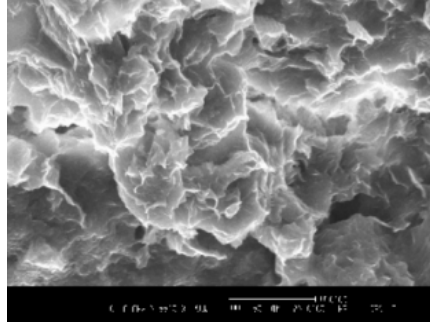
Montmorillonit minerali bir alümina oktahedral tabakasının iki silika tetrahedral tabakasının arasına girmesiyle oluşmaktadır. Oktahedral ve tetrahedral tabakalarının oluşturduğu katmanlarda hidroksil iyonları ortak kullanılır. Bunun sonucunda yüksek iyon değiştirme ve absorplama yeteneği gösterir. Montmorillonit katmanları katmanlar arası su ile birbirlerine zayıfça bağlandıklarından bunlar genişleyen kil türleridir.

Büyük ölçüde montmorillonit ve montmorillonitten izomorf iyon değişimleri ile türemiş olan baydelit, haktorit ve saponit gibi kil minerallerini içeren maddelere bentonit denilir. Bentonitler %75 veya daha fazla montmorillonit içerir ve içinde kaolin ve illit gibi diğer kil mineralleri ile jips, kuars, rutil, kalsit ve dolomit gibi kil minerali olmayan maddeler de bulunabilir. Temel minerali montmorillonit olan killere bentonit denilmesine rağmen, temel minerali kaolinit olanlara doğrudan kaolinit; ana minerali illit olanlara ise doğrudan illit adı verilmektedir.



Şekil 2.8. (a) simektit killerin kimyasal yapısının gösterimi (b) tabakalı yapıların gösterimi

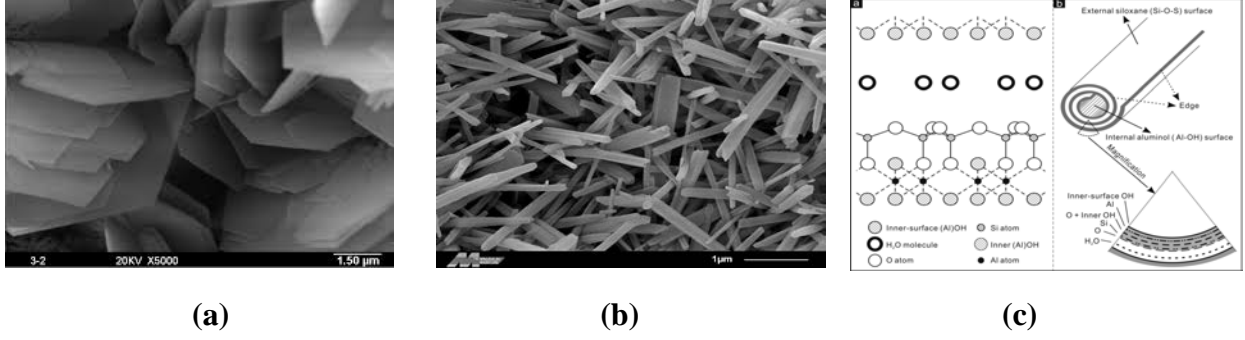
Oktahedral tabaka içinde  $Al^{3+}$  ve  $Si^{4+}$  iyonları yerine  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  ve  $Li^+$  gibi iyonların girmesiyle, tabakaların birbiriyle olan bağlanma niteliği değişir. Bundan dolayı daha az ya da hiç genleşmeyen kil yapıları oluşur ve şişen montmorillonit katmanları birbirine daha zayıf, şişmeyen montmorillonitler daha kuvvetli bağlanır. Şişenlerin katmanları arasındaki su içinde  $Na^+$  iyonları, şişmeyenlerin katmanları arasında ise  $Ca^{2+}$  iyonları bulunmaktadır. İyon değişimi ile şişen ve şişmeyen montmorillonitler birbirine dönüştürülebilirler. Tabaka merkezindeki  $Al^{3+}$  ve  $Si^{4+}$  un daha düşük yükseltgenme basamağında bulunan iyonlarla yer değiştirmesi, yük denkliliğinin bozulmasına yol açar. Bu denklik, tabakalar arasına giren  $Na^+$ ,  $K^+$  ve  $Ca^{2+}$  iyonlarıyla yeniden kurulur.



Şekil 2.9. Montmorillonit mineralinin SEM fotoğrafı

### 2.3.2.3. Hallosit

Hallosit  $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot 2H_2O$  formülü ile gösterilen kaolin grubu kil mineralidir. Kaolinden farklı olarak yapısında ilave su molekülü yer alır ve morfolojik olarak kaolin tabakalı yapıda iken hallosit tübüler yapıdadır. Hallositin susuz formu  $Al_2(OH)_4Si_2O_5$  meta hallosit olarak adlandırılırken sulu formu hallosit olarak adlandırılmaktadır [48,49].



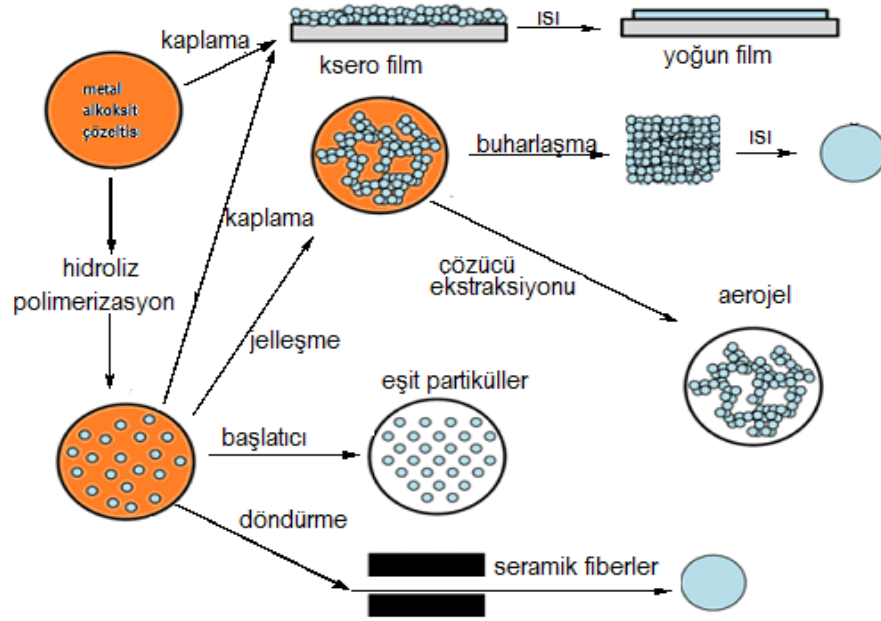
Şekil 2.10. a) Kaolinin SEM fotoğrafı b) Hallositin SEM fotoğrafı c) Hallositin şematik gösterimi ve yapısal birimi

Hallositin fiber yapısından dolayı hibrit malzeme sentezinde ve karbon fiberlerin kullanıldığı bir çok yerde kullanılmaktadır [50-53].

## 2.4. Sol – Jel Kimyası

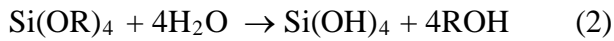
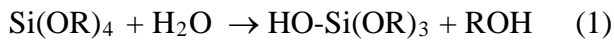
Sol-jel kimyası, fonksiyonel grup içeren metal alkoksit bileşiklerinin yapısı ile açıklanmaktadır. Katı partiküllerin sıvı içerisinde koloidal süspansiyonu olarak bir başka deyişle ‘sol’, ‘jel’ ise moleküler seviyede reaksiyona giren sistemin ağ yapısında ki formu olarak tanımlanırlar. Koloidal süspansiyon, emülsiyon metodu polimerler veya polimer partikülleri seramik malzemelerin hazırlanmasında kullanılan bir tekniktir. 1845 yılında M. Ebelmen tarafından TEOS’un havadaki nem ile reaksiyonu sonucunda camsı bir katı oluşmuştur. Günümüzde endüstri fiberler camlar inorganik organik hibrit malzemeler gözenekli yapılar ve yüzey kaplama malzemeleri üretiminde kullanımı yaygındır[54-59].

Aşağıdaki şekilde sol-jel prosesi kısaca özetlenmektedir.

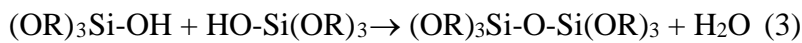


Şekil 2.11. Sol-Jel süreci akım şeması gösterimi

Kolloidal süspansiyon veya emülsiyon metodu polimerler veya polimer partikülleri seramik malzemelerin hazırlanmasında sol-jel yöntemi kullanılmaktadır. Sol-jel sürecinde değişik fonksiyonel grup içeren metal veya ametal koloidleri metal-organik bileşikleri ile hazırlanmaktadır. Tetraetoksi silan, tetraetil ortosilikat, (TEOS) , bu süreçde kullanılan başlangıç malzemelerinde en iyi örnektir. Metal alkoksitler su ile çok iyi reaksiyon verdiklerinden sol-jel sürecinde sol hazırlamada yaygın olarak kullanılır. Metal alkoksi bileşiği kısmen veya tamamen su ile hidroliz olmaktadır.



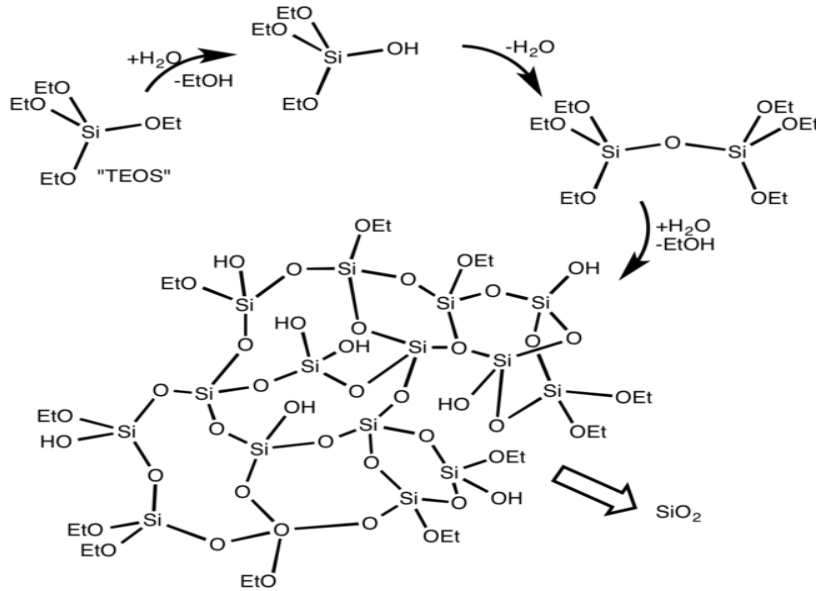
Kısmen hidrolize olan iki molekül kondense olarak;



Veya



Kondensasyon sonucunda su veya alkol gibi ürünler elimine olur ve alkol veya su eliminasyonuna devam ederek polimerizasyon ile daha büyük silikon yapılarını oluştururlar.



Şekil 2.11. Silika yapılarının gösterimi



## Sol jel sürecinin kazanımları

- ✓ Düşük sıcaklıkta çalışılması
- ✓ Homojenleşmenin moleküler düzeyde sağlanması
- ✓ İşlenebilme kolaylığı
- ✓ İnce kaplama filmlerin yapılabilmesi
- ✓ Faz oluşumunun denetlenebilmesi gibi üstün özelliklere sahiptir.

## Sol jel sürecinin zayıf yönleri

- ✓ Jellerin kurutulması sırasında büzölmeler meydana gelmesi
- ✓ Oksit ağısı yapısında çok fazla miktarda gözenek nedeniyle gözenek kontrolünün zor olması
- ✓ Çıkış malzemelerinin pahalılığı
- ✓ Ortamda oluşabilen hidroksil ve organik kalıntıların uzaklaştırılmasında ki zorluklar olarak tanımlanabilmektedir.

### 2.4.1.Sol jel hibrit malzeme sentezinde kullanılan bazı anorganik matrisler

**Killer:** doğada bol miktarda bulunan kilin içerisinde silika mika, demir oksit ve kalker bulunmaktadır. Yapısı itibariyle su çekme özelliğine sahip bulunmaktadır. Kili meydana getiren yapılarda alümina ve silikatların sulu yapıları bulunmaktadır.

**Silika:** silis olarak adlandırılan kimyasal formülü  $\text{SiO}_2$  ile gösterilen doğada bulunan malzemelerdir ve kristal, kuvars, dumanlı silika gibi biçimlerde üretilebilmektedirler.

**Alümina:** doğada ve sanayide alümina yada kaolin gibi isimlerle anılan kimyasal formülü  $\text{Al}_2\text{O}_3$  olan alüminyum oksit amfoterik oksittir.

## **2.5. Dental Kompozitler**

Dental malzemelerde akrilik ya da anorganik esaslı yapıların tek başına kullanımlarında eksikliklerle karşılaşmıştır. Bu eksikliklerin giderilmesi yönünde yapılan çalışmalarda her iki yapının da bir arada kullanıldığı kompozit malzemeler üzerinde çalışmalar yoğunluk kazanmaktadır[60, 61].

### **2.5.1. Dental kompozitlerin özellikleri [62]**

Dental kompozitlerde istenen özellikler;

- Düşük su emilimi
- Düşük polimerizasyon büzülmesi
- Ağız içine yakın düzeylerde termal genleşme katsayısı
- Yüksek kırılma dayanımı
- Yüksek aşınma dayanımı
- Diş minesini ve kemiğe yüksek bağlanma kuvveti
- Diş yapısına uygun renk eşleşmesi
- Yerleştirme kolaylığı
- Bitirme ve cilalama kolaylığıdır

### **2.5.2. Dental kompozitlerin sınıflandırılması**

Dental kompozitler 3 şekilde sınıflandırılmaktadırlar:

#### **2.5.2.1. Kompozit dolgu malzemelerinin yapı ve parçacık büyüklüğüne göre**

- Geleneksel kompozitler
- Hibrit kompozitler
- Mikro dolgulu reçineler
- Küçük tanecikli hibrit kompozitler

### **2.5.2.2. Kompozitlerin polimerizasyon yöntemine göre**

- Işık ile polimerleşme
- Kimyasal olarak polimerleşme
- Hem ışık hemde kimyasal olarak polimerleşme

### **2.5.2.3. Kompozitlerin viskozitelerine göre**

- Akışkan kompozitler
- Kondense olan kompozitler

Şeklinde dental kompozitler sınıflandırılabilirler.

Dental kompozitlerin başlıca içeriği anorganik dolgu ve organik matristir ve 3 tip matris bulunmaktadır: Dolgusuz direk dolgu sistemleri, makro dolgu sistemleri ve küçük partiküller ile mikro dolgu sistemleridir[63]. Dental dolgulu kompozitlerin monomer matris sistemleri dimetakrilatların hala en çok temel alınan karışımlardır. [64, 65].

PMMA esaslı protezlerinin monomer kalıntısı içermesi ve bunu ağız ortamına salmasına ilişkin birçok çalışma görülmektedir [66, 67]. Dental kompozitlerin monomer kalıntısı içermesi ağız mukozasının tahriş olmasına, hassaslaşmasına ve alerjik reaksiyonlara yol açmaktadır [68, 69].

## **2.6. Polimerik Malzeme Karakterizasyon Yöntemleri**

Karakterizasyon, hazırladığımız bir malzemenin özelliklerini belirlemek ve arzulanan hedeflere ulaşıp ulaşılmadığını kontrol etmek için yapılmaktadır. Polimerik bir malzemenin karakterizasyonunda molekül kütlesi, molekül yapısı, morfolojisi, termal ve mekanik özelliklerinin belirlenmesi en genel işlemdir. Polimerlerin molekül kütlesi polimerizasyon yöntemine bağlı olarak geniş bir dağılım göstermektedir. Bu nedenle polimerlerde molekül kütlesi yerine ortalama molekül kütlesi kavramı kullanılmaktadır. Ortalama molekül kütlesinin belirlenmesi kolligatif özelliklerin ölçülmesi, ışık saçılma tekniği, viskozite ve büyüklükçe ayırma kromatografisi yöntemleri ile belirlenmektedir. Jel permasyon

kromatografisi (GPC) olarak bilinen yöntem, büyüklükçe ayırma kromatografisi temeline dayalı bir yöntem olup polimerin hidrodinamik hacminin belirlenmesine dayalı olarak ortalama molekül kütlesinin belirlenmesini sağlayan bir yöntemdir.

Polimerik malzemelerin yapılarının belirlenmesinde, bir organik molekülün tanımlanmasında başlıca kullanılan UV-Vis, FTIR, Raman, NMR, ESR, XRD ve MS gibi spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır.

Polimerlerin morfolojisi, polimer zincirlerinin amorf ve kristalin kısımlarının birbirleri üzerine olan etkilerinden kaynaklanan ve malzemenin makroskobik özelliklerini etkileyen mikro ölçekli bir özelliktir. Bu mikro ölçekli özelliklerin belirlenmesinde XRD, TEM, STEM (scanning transmission electron microscopy) SEM ve AFM gibi başlıca mikroskopi teknikleri kullanılmaktadır.

Polimerik bir malzemenin termal özelliklerinin bilinmesi malzemenin kullanım yeri açısından son derece önemlidir. Bu amaçla da en fazla kullanılan teknikler başta DSC olmak üzere DTA ve TGA'dır.

Polimerlerin mekanik özelliklerinin belirlenmesi malzemenin sağlamlığının bir ölçüsü anlamına gelmektedir. Gerilme direnci ve Young's modülü polimerik bir malzemenin gerilme-deformasyon özelliklerini tarif etmek için özel bir anlam taşımaktadır. Polimerik malzemelerin gerilme direnci ve Young's modülü Dinamik Mekanik Analiz (DMA) yöntemiyle belirlenmektedir.

### **2.6.1. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi**

Dalga sayısı 12500-4000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında ki bölge elektromagnetik görünür bölge ile mikro dalgalar arasında bulunan ışımalara kırmızı ötesi ışımaya denir. Dalga sayısı 12500-4000 $\text{cm}^{-1}$  bölgesi yakın bölge, 4000-400 $\text{cm}^{-1}$  kırmızı ötesi, 400-20  $\text{cm}^{-1}$  ise uzak kırmızı ötesi bölge olarak bilinmektedir[70]. kırmızı ötesi spektrumlar organik yapı bize bilgiler vermektedir bu bilgiler

- 1) Organik yapı üzerinde bulunduran fonksiyonel gruplar
- 2) İki organik bileşiğin yapıda olup olmadığı hakkında bilgiler vermektedir.

Kırmızı ötesi bölgede maddeler dipol momentten dolayı dönme ve titreşim hareketlerinden kaynaklanan enerjileri düzeyine uyarılarak soğurum yapmaktadırlar. Her maddenin IR spektrumu farklıdır. FT-IR' nin kullanım alanları;

- Yapı tayini
- Kalitatif analiz
- Hidrojen bağının bulunması
- Saflık kontrolünde

FT-IR spektrumlarına bakılır.



Şekil 2.13. FT-IR Spektroskopisinin şematik gösterimi

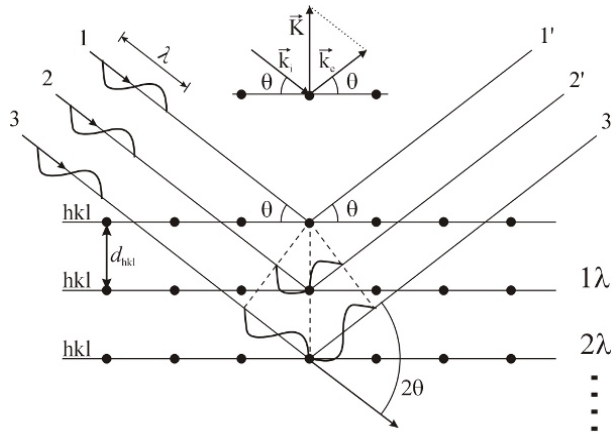
### 2.6.2. X-Işınları Kırınımı Yöntemi (XRD)

Katı maddelerin çoğu kristal yapıda olduğu için düzlem yüzeylerin sınırlandırdığı üç boyutlu şekiller de yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belirli maddeler için hep aynı olup, maddenin karakteristik bir özelliğidir. Tüm kristal yapıları örgü ve baz kavramlarından oluşmuştur. Örgüyü tanımlayacak olursak uzayda sırasıyla dizilmiş noktalardan oluşmaktadır, baz ise örgülerin her düğüm noktasında bulunmakta olan atom grubu şeklinde tanımlanır.

Uzayda bulunan bir kristal düzlemi, aynı doğru düzlemi üzerinde bulunmayan üç nokta ile belirlenmektedir fakat bu noktalar farklı birer kristal ekseninde yer alıyorsa, düzlemi belirten noktaların koordinatları a, b, c gibi örgü sabitleri cinsinden verilebilir. Ancak, kristal yapı analizlerinde, her bir düzlem için indisler tanımlanmaktadır ve bu indisleri belirleyen kurallar vardır. Bunlar;

- Belirtilmek istenen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktalar örgü sabitleri  $a$ ,  $b$ ,  $c$  cinsinden bulunur.
- Bu sayıların tersleri alınır ve aynı orana sahip en küçük üç tamsayı elde edilecek şekilde indirgenir. Bir parantez içinde  $(hkl)$  gösterilen bu sayı kümesi o düzlemin indisi olur.
- $(hkl)$  indisleri bir düzlemi veya birbirine paralel tüm düzlemleri belirtebilir. Bir düzlem, eksenlerden birini negatif tarafta keserse buna karşılık gelen indis negatif olur ve indisin üzerinde bir “-“ işaretiyle gösterilir.

Kristal yapı foton, nötron ve elektronların kırınımı yöntemiyle incelenir ve kırınım dalga boyuna ve kristal yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bir kristalden kırınım olayının W.L.Bragg tarafından yapılan açıklaması: Gelen bir dalganın kristaldeki atomların oluşturduğu düzlem tabakalardan yansımalarının bir düzlem aynadaki gibi (yani, yansıma açısı=geliş açısı) olduğunu varsayalım. Kırınım olayı farklı tabakalardan yansıyan dalgaların girişimleri sonucu oluşur ve yansıma sırasında X-ışınlarının elastik olarak saçıldığı, yani enerjilerinin değişmediği varsayılır.



Şekil 2.14. XRD Kırınımının gösterimi

Paralel örgü düzlemlerinin  $d$  aralıklarıyla sıralandığını varsayalım. Gelen ışın kağıt düzlemi içindedir. Komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki yol farkı  $2d \sin\theta$  olur ve  $\theta$  düzlemlerle olan açıdır. Yapıcı girişim olayı için, ardışık düzlemlerden yansıyan ışınlar

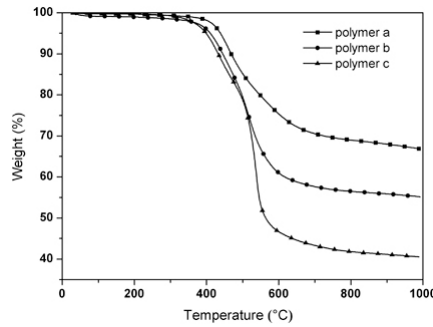
arasındaki bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir:  $2d \sin\theta = n\lambda$ . Bu, Bragg yasasıdır.

### 2.6.3. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Örneğin kütlesindeki değişim sıcaklık artışına karşı olarak incelendiği yöntemdir. Örneğin termal kararlılığı, reaksiyon kinetiği ve aksiyon basamağını bulmak için termogravimetrik analiz yapılmaktadır. Kullanım alanlarını başlıklar altında toparlarsak;

- Maddelerin bozunma sıcaklığını belirlemek için
- Aktivasyon enerjisi ölçümlerinde
- Metal oksidasyonlarında
- Örnek içerisinde bulunan suyun hesaplanmasında bu analiz yöntemine başvurmaktaız.

Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin sıcaklık arttıkça uzaklaşması veya maddenin yüksek sıcaklıklarda ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenemez.

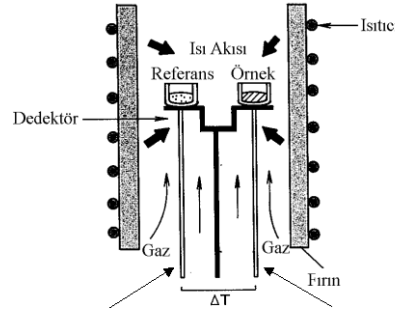


Şekil 2.15. TGA cihazı ve termogramlarının gösterimi

#### 2.6.4. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA), örnek ile termal olarak inert bir referans maddenin aynı şartlarda ısıtılması sırasında, örnekteki ısı alışverişi nedeniyle, örnek ile referans maddesi arasında meydana gelen sıcaklık farkını kaydeden bir tekniktir. Örnek sıcaklığı ile standart malzemenin sıcaklığı arasında ki sıcaklık farkı  $\Delta T$  kaydedilerek oluşturulan grafiğe diferansiyel termogram denir.

Termogram da görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile örnekte fiziksel değişimlerle birlikte kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanan değişimler diyagramda görülmektedir. Diyagramı açıklayacak olursak; endotermik olarak fiziksel değişimler desorpsiyon, erime, buharlaşma, absorpsiyon, süblimleşme ve kristalizasyondan da kaynaklanması örnek verilebilir. Kimyasal reaksiyonlarda endotermik olanlara ise bozunma, dehidrasyon, indirgenme, ekzotermik olanlara ise polimerleşmeyi ve oksitlenmeyi örnek olarak verebiliriz.



Şekil 2.16. DTA cihazı ve cihazın şematik gösterimi

#### 2.6.5. Diferansiyel tarama kalorimetre (DSC)

Örnek ile standart arasındaki ısı farkının ölçülmesi temeline dayanır. Diferansiyel termal analize benzemektedir tek fark ise diferansiyel termal analiz sıcaklık farkını diferansiyel tarama kalorimetresinin ısı farkını ölçmesidir. Kullanım alanlarını toparlayacak olursak;

- Erime noktası ve erime enerjisinin ölçümü
- Isı kapasitesinin ölçülmesi

- Kristalizasyon ölçümleri

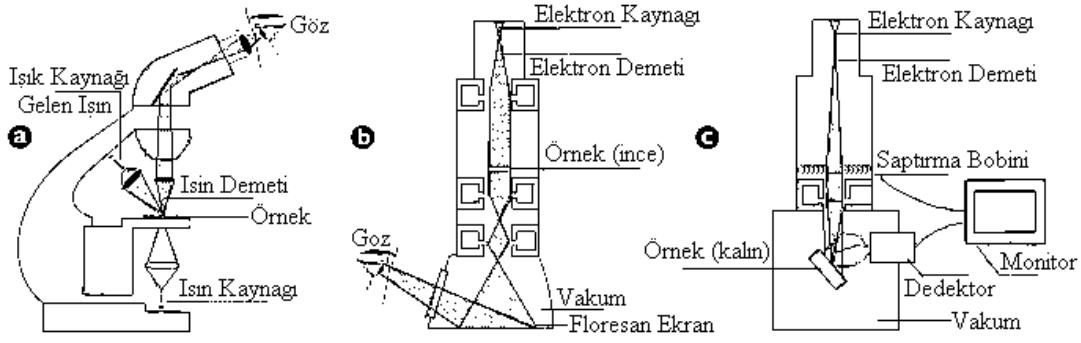


Şekil 2.17. DSC cihazı

### 2.6.6. Elektron Mikroskopisi

Polimerlerin yüzey özellikleri yapışma, kaplama, boyama, sürtünme ve biyouyumluluk gibi birçok uygulama alanları için oldukça önemlidir. Yüzeylerin karakterizasyonunda uzun yıllardır kullanılan ve ayırıcılığı atomik örgü boyutlarında olan taramalı elektron mikroskopisi (SEM) gelmektedir.

Günümüzde kullanılan modern bir ışık mikroskobu, esas olarak bir objektif mercek ve bir de göz merceğinin (okü)den oluşmaktadır. Böyle bir ışık mikroskobunun büyütme gücü 1000X kadar çıkabilir. Bu da gözün 0,0002 mm (0,2 mikron) büyüklüğündeki bir cismi görmesi demektir (çıplak insan gözü yeterli bir ışık kaynağı altında ancak birbirinden 0,2 mm uzaklıktaki iki noktayı ayırt edebilmektedir. 0,2 mm'den daha yakın olan cisimleri tek bir nokta gibi görür).



Şekil 2.18. Işık mikroskobunun (a) geçirimli (b) taramalı (c) elektron mikroskobu ile karşılaştırılması

Elektron mikroskobu optik mikroskoplarla benzer ilkeyle çalışır . Ancak, burada farklı olarak ışık yerine elektron demetleri kullanılır ve bu demetler cam mercekler tarafından değil elektromagnetik mercekler (mıknatıslar) tarafından odaklanır. Elektron mikroskoplarının en önemli avantajı çok iyi çözünürlük sağlaması ve optik mikroskoplardan çok daha fazla büyütebilme özelliği olmasıdır.

En gelişmiş bir ışık mikroskobu, görünür ışık demeti içerisinde dalga boyu en küçük olan, mavi veya mor ışık kullansa bile ancak yaklaşık 100 nm’lik bir çözümleme yapabilirken; elektronun dalga boyu ışığınkinden 100 000 defa daha küçük olduğundan bir elektron mikroskobu 0,1 nm’lik bir çözümleme yapabilir. Bu da 1 000 000 defadan daha fazla bir büyütme gücü demektir.

Elektron mikroskopları; geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) olmak üzere iki farklı şekilde yapılmaktadır.

### 2.6.7. Taramalı (scanning) elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu, TEM’de olduğu gibi, bir elektronoptik kolonu, vakum sistemi ve elektronik devrelerden meydana gelmektedir. SEM’de sadece üç adet mercek bulunduğundan kolonun boyu TEM’e göre daha kısa ve örneğin altında mercek bulunmadığından örnek yeri daha geniş yapılmıştır. SEM’de örneklerin yüzeyi incelendiğinden, örnek kalınlığı önemli değildir. Örneğin boyutunu sınırlayan tek parametre, örnek yerinin büyüklüğüdür. Bu da üretici firma tarafından belirlenir. SEM’de, TEM’de bulunmayan tarama ve gösterge devreleri bulunduğundan elektronik sistemi oldukça karmaşıktır.

Elektronoptik kolonunun tepesindeki elektron tabancasından elde edilen elektron demeti örnek yüzeyinde 4 nm'den daha küçük yarıçaplı bir bölgeye odaklanabilir. Örnek üzerine odaklanan bu elektron demeti, yüzeyi tarar ve bu tarama esnasında elektron bombardımanı ile örnek arasında bir takım etkileşimler olabilir. Bu etkileşimleri genel olarak şöyle özetleyebiliriz:

- a) Örneğin kendisi ikincil elektronlar yayar
- b) Primer elektronların bazıları geri saçılır
- c) Elektronlar örnek tarafından absorblanır
- d) Örnek X-ışınları yayar



Şekil 2.19. SEM cihazı ve SEM görüntüsü

Diğer etkileşimlerden ayrı olarak, örnekten yayılan ikincil elektronlar uygun bir dedektör yardımıyla kaydedilir ve elde edilen sinyaller güçlendirilir. Tarama esnasında primer elektronlarla eş zamanlı olarak elde edilen bu ikincil elektronlar katot ışınları tüpünde (ekranda) parlaklığın oluşturulmasında kullanılır. Bu yüzden, örnekten yayılan ikincil elektronların sayısı ile ekranda oluşan görüntünün parlaklığı arasında doğrudan bir ilişki vardır.

Monitördeki görüntünün büyüklüğü ile örnek üzerinde taranan alanın büyüklüğü arasındaki oran büyütme miktarını verir.

SEM’de büyütme ve çözünürlük tamamen, örneği tarayan ışın demetini kontrol eden elektronik devreler yardımı ile belirlenir. Maksimum büyütme genellikle 300 000-600 000X’dır. İlke olarak, bir SEM’de çözünürlük örnek üzerine gönderilen ışın demetinin yarıçapına bağlı olmakla beraber örneğe ve örneğin hazırlanma yöntemlerine de bağlıdır. Ayrıca, ışık yoğunluğu, voltaj, tarama hızı, örneğin son lense olan uzaklığı ve örnek yüzeyinin dedektöre göre açısı gibi entrümantal parametreler de rezolüsyon üzerinde etkilidir. Optimum koşullar altında 1 nm ‘lik çözümlmeye ulaşmak mümkündür.

### 2.6.8. Yüksek Performans Likit Kromatografisi (HPLC)



Şekil 2.20. HPLC cihazı

Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi (HPLC) yönteminde, sabit faz olarak kullanılan parçacık boyutlarının önemli ölçüde küçültülmesi sonucu hareketli faz ile etkileşen sabit faz yüzey alanı büyür ve böylece kolonun etkinliği artırılmış olur. Çok sıkı bir şekilde doldurulmuş kolondan hareketli fazın belirli bir hızla geçebilmesi için basınç uygulanması gerekir. Yüksek verimdeki kolonların ve oldukça yüksek basınçların kullanıldığı HPLC, en yaygın kullanılan kromatografi türüdür.

Günümüzde HPLC ise en çok kimya, biyokimya, biyoteknoloji, tıbbi kimya, bitki kimyası, farmakoloji ve kimya mühendisliği alanlarında ayırma ve analiz için kullanılmaktadır.

### 2.6.9. Nükleer Magnetik Rezonans (NMR)



Şekil 2.21. NMR cihazı

NMR Manyetik alanda tutulan ve spini olan (dönme hareketi olan) bir çekirdeğin uygun frekanstaki bir radyo dalgası fotonu ile rezonansa girmesi ilkesine dayanır. Organik bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde kullanılan en güçlü tekniktir. Atom numarası ve / veya kütle numarası tek sayı olan bütün atomlar nükleer spine sahiptir. Kendi etrafında dönen (spin hareketi yapan) ve elektrik yüküne sahip çekirdek (proton,  $1H$  vb.) kendi alanını yaratır.

### 2.6.10. Evrensel test cihazı (Universal machine test)

Kullanılan malzemelerin çekme gerilimi, basınç dayanımı, bükme, kesme ve elastikiyet modülü gibi özelliklere bakmak için kullanılır. Maksimum yük, maksimum uzama, kopma yükü ve kopma uzamasına bu yöntemle bulunur.

## 2.7. Tezin Amacı

Bu çalışmanın amacı, diş protez kaide malzemesi olarak kullanılan ve halen seçeneği bulunmayan poli(metil metakrilat)ın hallosit nanotüplerle güçlendirilmesi, monomer salınımını azaltmak için poli(metil metakrilat) ve hallosit nanotüplerle (PMMA-HNT) hazırlanmış olan nanokompozit malzemelerin yüzeylerinin sol-jel yöntemiyle kaplanması ve poli(metil metakrilat-ko-glisidil metakrilat) kopolimerlerinin sentezlenmesi ve (3-aminopropil)trimetoksisilan ile modifikasyonları yapılarak diş protez malzemesi olarak kullanılabilirliğinin araştırılması olarak belirlenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalar aşağıdaki şekildedir:

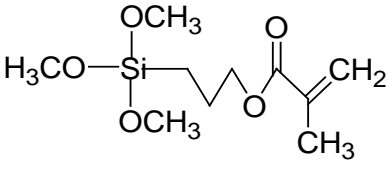
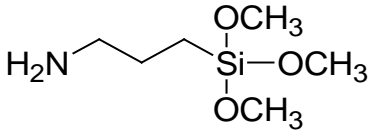
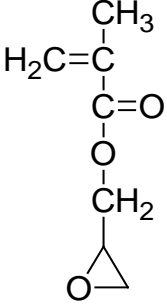
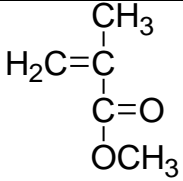
- Hallosit kilinin saflaştırılması ve karakterizasyonunun yapılması,
- Test örneklerinin hazırlanacağı kalıbın hazırlanması (mufla),
- HNT'lerin 3-(Trimetoksisilil)propyl metakrilat (Silan-A 174) ile yüzey modifikasyonu,
- PMMA-HNT nanokompozitlerinin sentezi ve mekanik testler için kalıplanması,
- 64 ×10 × 2,5 mm boyutlarında hazırlanan örneklerin yüzeylerinin TEOS ve (3-glisidiloksi)propil)trimetoksisilane ile kaplanması ve monomer salınım testleri,
- poli(MMA-ko-GMA) kopolimerlerinin sentezi ve (3-aminopropil)trimetoksisilan ile sol-jel yöntemine göre modifikasyonu ile hazırlanan yeni bir malzemenin diş protez kaide malzemesi olarak PMMA yerine kullanılabilirliğinin araştırılması ve
- Elde edilen tüm malzemelerin yapısal, ısıl ve mekanik özelliklerinin incelenmesidir.

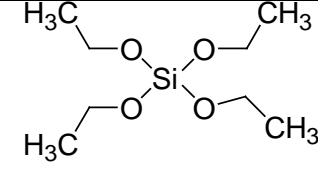
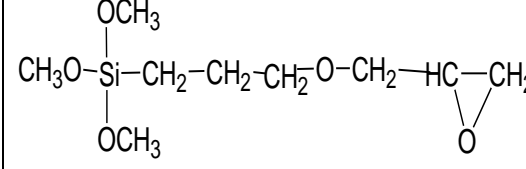
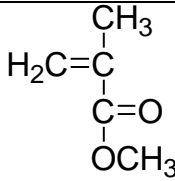
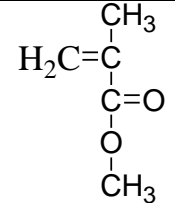
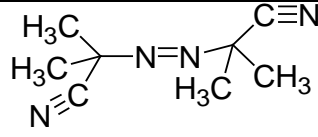
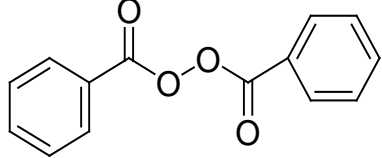
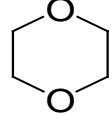
Çalışmada elde edilen örneklerin yapısal analizleri FTIR, NMR, SEM ve XRD teknikleriyle, ısıl özellikleri DTA ve TGA teknikleriyle, monomer salınım çalışmaları HPLC tekniğiyle ve mekanik dayanımları Universal Test metoduyla yapılmıştır.

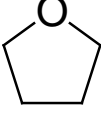
### 3.METARYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan araç gereç ve kimyasal maddeler

##### 3.1.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Adı	Formülü	Molekül ağırlığı ve özelliği	Kullanım amacı
3-(trimetoksilil) propil metakrilat Aldrich		M.A: 248,35 g/mol d: 1,045 g/mol K.N: 190 °C	Tepken
(3-aminopropil) trimetoksisilan Aldrich		M.A:179.29 g/mol d: 1,027 g/mol K.N:91-92 °C	Tepken
Glisidil metakrilat		MA: 142,14 g/mol d: 1,073 g/ml KN:189 °C	Tepken
Metil metakrilat		MA:100,12 g/mol d: 0,986 g/ml KN: 100 °C	Tepken

Tetraetil ortosilikat Aldrich		M.A: 208,33 g/mol d: 0,933 g/ml K.N: 168 °C	Tepken
(3- glisidiloksipropil) trimetoksi silane (Aldrich)			Tepken
Sıvıakrilik (metilmetakrilat) (Paladent)			Tepken
Tozakrilik Poli(metilmetakrilat) ) (paladent)			Organik Matris
Hallosit (Eczacıbaşı Esan)	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$		Anorganik Matris
Azoizobütiro nitril		MA:164,21 g/mol EN:102-104 °C	Başlatıcı
Benzoil Peroksit Merck		MA:242,23 g/mol EN: 105°C	Başlatıcı
1,4-dioksan Merck		MA: 88,11g/mol d: 1,033 g/ml KN:100-102 °C	Çözgen

Tetrahidrofuran Carlo-Erba		MA: 72,11 g/mol d: 0,889 g/ml KN: 64-65 °C	Çözgen
-------------------------------	---	--	--------

Tablo 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

### 3.1.2. Deneysel çalışmada kullanılan araç ve gereçler

Sentezlenen polimerlerik malzemelerin yapısal, ısıl ve mekanik karakterizasyonları için Perkin Elmer 283 model FTIR, Bruker 300 NMR, monomer salınım analizleri için Agilent (1100 Series) marka HPLC-GPC, Rikagu marka XRD, Leo EV40 marka SEM cihazı, Shimadzu 60 marka Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, Shimadzu 50 marka Termogravimetrik Analizör ve Diferansiyel Termal Analiz cihazları ile mekanik testler için Universal Test cihazı kullanıldı. Isısal analizler 10 °C/dk. ısıtma hızında TGA, DTA ve DSC ile belirlendi.

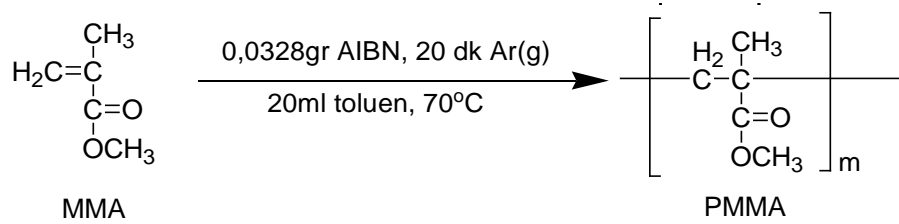
Çalışmanın kapsamı hibrit polimerik malzemelerin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi ve diş protez malzemesi olarak kullanılabilirliğinin (termal ve mekanik özellikler bakımından) araştırılmasını içermektedir. Çalışmada, radikalik polimerizasyon ile PMMA ve PGMA sentezlendi. Sonra MMA ve GMA monomerlerinden P(MMA-*ko*-GMA) kopolimeri sentezlendi. Sentezlenen polimere sol jel yöntemiyle APS bağlandı. Alternatif malzeme olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırıldı.

Çalışmanın bir diğer kısmında ise ticari olarak kullanılan ve akrilik olarak adlandırılan PMMA ilk olarak A-174, sonra HNT ilave edilerek kompozit malzemeler sentezlendi. Daha sonraki aşamada ise A-174 ile modifiye edilmiş HNT'ler akriliğe uygulanarak DTA ve TGA ile termal, FTIR ile yapısal karakterizasyonu ve mekanik testleri yapıldı.

### 3.2. P(MMA-*ko*-GMA)-APS yapısının sol jel yöntemi ile sentezlenmesi

#### 3.2.1. Polimetilmetakrilat sentezi

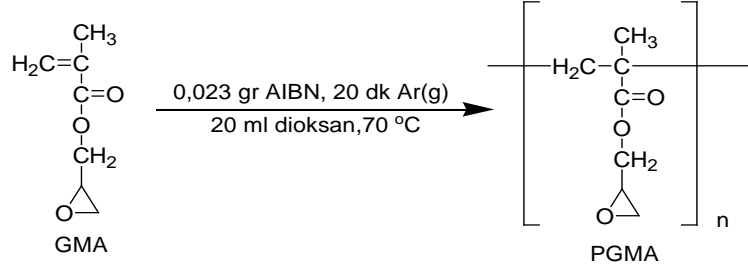
Metil metakrilat içerisinde bulunan inhibitörü uzaklaştırmak için, metil metakrilat silika kolondan silika kolondan geçirildi. 2 gr metilmetakrilat, 20 ml toluen içerisinde 0,0328gr AIBN radikalik başlatıcısıyla schlenk tüpünde 70 °C de su banyosunda 8 saat polimerleştirildi ve daha sonra soğuk metanolde damla damla damlatılarak beyaz çökelekler elde edildi. Etüvde 50 °C de kurutuldu ve 1,45 gr PMMA elde edildi. Polimerizasyona başlamadan önce schlenk tüpünden 20 dk boyunca argon gazı geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Schlenk tüpündeki bütün eklemeler argon gazı altında yapıldı. Elde edilen PMMA'nın karakterizasyonu FT-IR, DTA, TGA, DSC teknikleri ile yapıldı.



Şekil 3.1. MMA kullanarak sentezlenen PMMA oluşum reaksiyonu

#### 3.2.2. Poliglisidil metakrilat sentezi

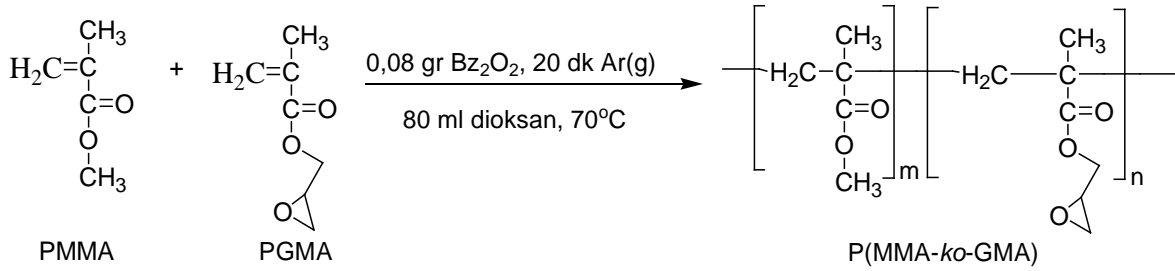
İnhibitörünü uzaklaştırmak için silika kolondan geçirilen 2 gr glisidilmetakrilat, 20 ml dioksan içerisinde 0,023 gr AIBN radikalik başlatıcısıyla schlenk tüpünde 70 °C de yağ banyosunda 8 saat polimerleştirildi ve daha sonra soğuk metanolde damla damla damlatılarak beyaz çökelekler elde edildi. Etüvde 50 °C de kurutuldu ve 1,36 gr PGMA elde edildi. Polimerizasyona başlamadan önce schlenk tüpünden 20 dk boyunca argon gazı geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Schlenk tüpündeki bütün eklemeler azot gazı altında yapıldı. Elde edilen PGMA'nın karakterizasyonu FT-IR, DTA, TGA, DSC teknikleri ile yapıldı.



Şekil 3.2. GMA kullanılarak sentezlenen PGMA oluşum reaksiyonu

### 3.2.3. P(MMA-*ko*-GMA) sentezi

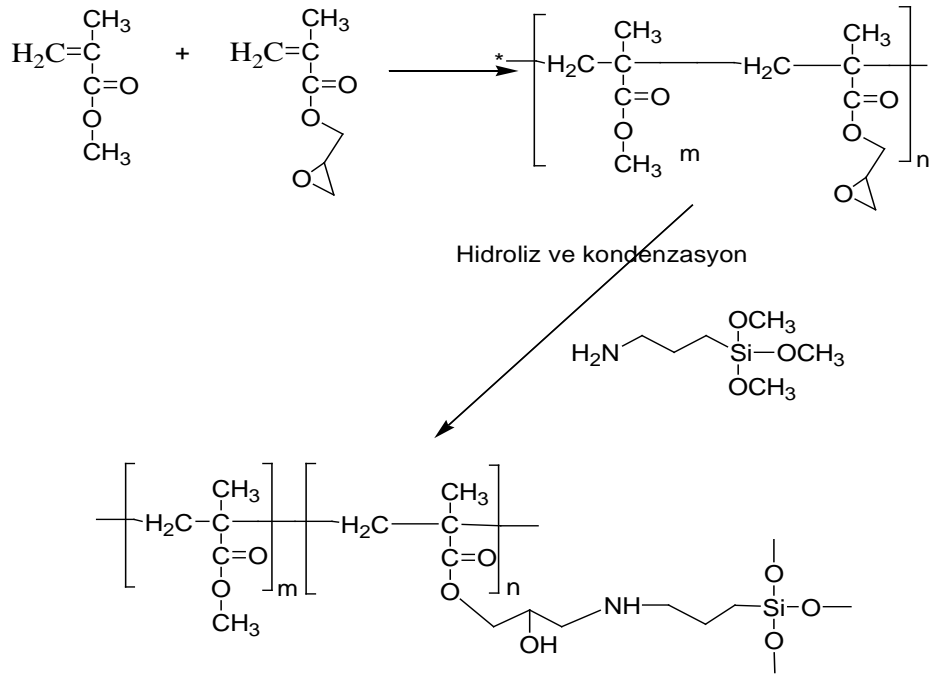
4,0048gr MMA, 5,686gr GMA, 80 ml dioksan içerisinde 0,08 gr Bz<sub>2</sub>O<sub>2</sub> radikalik başlatıcısıyla schlenk tüpünde yağ banyosunda 8 saat 70° C' de polimerleştirildi ve soğuk metanolde çöktürülerek 7,02 gr p(MMA-*ko*-GMA) elde edildi. Polimerizasyona başlamadan önce schlenk tüpünden 20 dk Argon gazı geçirilerek ortamdaki oksijen uzaklaştırıldı. Schlenk tüpündeki bütün eklemeler argon gazı altında yapıldı. Elde edilen p(MMA-*ko*-GMA)'ın karakterizasyonu FT-IR, DTA, TGA, DSC, NMR teknikleri ile yapıldı.



Şekil 3.3. MMA ve GMA monomerleri kullanılarak sentezlenen P(MMA-*ko*-GMA) oluşum reaksiyonu

### 3.2.4. P(MMA-*ko*-GMA)'ın APS ile modifikasyonu

Bölüm 4.1.3.'de anlatıldığı gibi sentezlenen p(MMA-*ko*-GMA)'ın polimer zinciri üzerinde bulunan fonksiyonel epoksi grupları 3-aminopropil trietoksi silan ile modifiye edildi. Bunun için 2 gr P(MMA-*ko*-GMA), 2 gr APS 20 ml THF içerisinde 48 saat oda şartlarında karıştırıldı. Örnek iki gruba ayrıldı; birinci gruba daha ileri bir işlem uygulanmadan soğuk metanolde çöktürüldü ikinci gruba ayrılan örneklerin etoksi silan grupları HCl ile hidroliz edilerek soğuk metanolde çöktürüldü ve her iki gruptaki kopolimer mufla kalıbına dökülmek üzere birçok yol araştırıldı fakat mufla kalıbına dökülüp şekil verilemedi. . Elde edilen p(MMA-*ko*-GMA)-APS'in karakterizasyonu FT-IR, DTA, TGA, DSC, NMR teknikleri ile yapıldı.



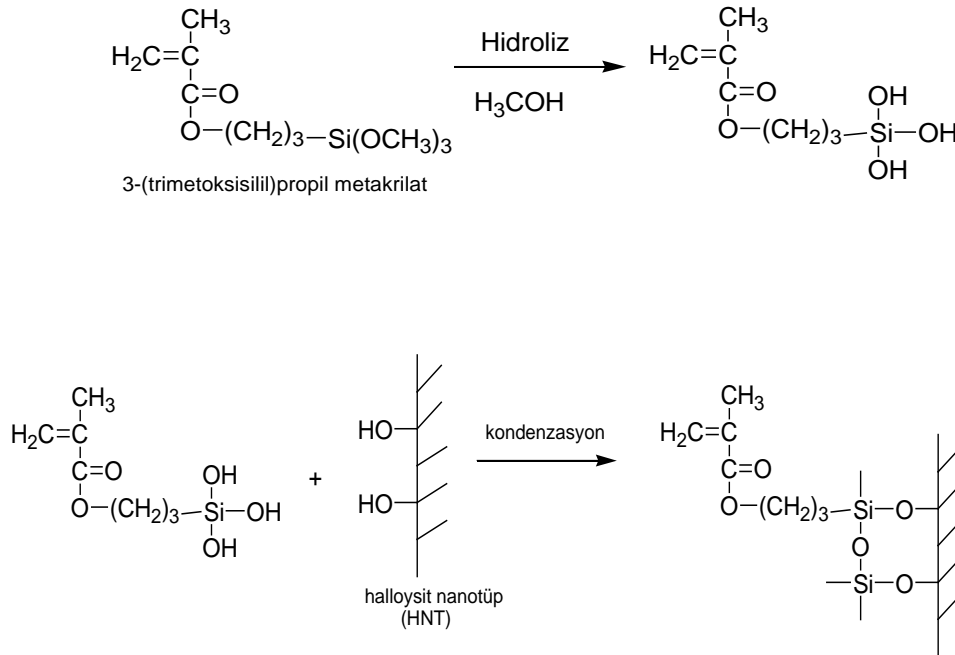
Şekil 3.4. Sentezlenen P(MMA-*ko*-GMA) kopolimerinin APS ile modifikasyonu ile oluşum reaksiyonu

### 3.3. Hallosit kilinin saflaştırılması

Hallosit kili Eczacıbaşı-ESAN firmasından temin dildi. Hallosit minerali standart kil saflaştırma metodları kullanılarak yapıldı. 20 gr hallosit alındı ve üzerine 2 lt su ilave edilerek sedimentasyon yöntemi ile hallosit diğer bileşenlerden ayrıldı. Ayrılan hallositin karbonatını gidermek için hallositin üzerine 1 lt su ilave edildi pH= 7 olarak belirlendi ve damla damla asetik asit ilave edildi. Karbonat çıkışı tamamlandıktan sonra pH=4 olarak belirlendi ve pH=7 olana kadar saf su ile tekrar tekrar yıkandı. Daha sonra 100 °C de kurutularak FTIR, SEM, XRD, DTA, TGA ve DSC analizleri yapıldı.

#### 3.3.1. Hallosit yüzeyinin modifikasyonu

20 ml A-174 ve 10 gr kil 200 ml toluen içerisinde 30 dk ultrasonik banyoda sonifikasyon yapıldı. Daha sonra 48 saat 120 °C de 750 rpm de reflaks edildi. Reflaks'dan önce renk eçik kahverengi iken reflaks sonunda beyaz olduğu gözlemlendi. Bağlanmayan A-174' ü uzaklaştırmak için toluenle 2 kez yıkamanın ardından 3 kere de metanolle yıkandı ve oda şartlarında kurutuldu. FTIR, DTA, DSC ve TGA analizleri yapıldı.



Şekil 3.5. HNT'nin A-174 ile modifikasyonu oluşum reaksiyonu

### 3.3.2. Modifiye HNT ile PMMA'nın güçlendirilmesi

#### 3.3.2.1. 3-(trimetoksilil) propil metakrilat'ın hidroliz ve yüzey kaplama çalışmaları

3-(trimetoksilil) propil metakrilat tablo 3.2.'de görüldüğü gibi metanol içerisinde değişik derişimlerde ve değişik pH aralığında hidroliz edildi ve dönele ve daldırma kaplama yöntemleri ile cam yüzeyini kaplama çalışmaları yapıldı. En iyi kaplamanın 3-(trimetoksilil) propil metakrilat'ın metanol içerisindeki %20'lik derişim ve pH:2-4 Aralığında olduğu, en pratik kaplamanın ise daldırma yöntemi (daldırma hızı 1cm/dak) olduğu bulundu. Diş protez kaide malzemesi olarak kullanılan poli metil metakrilattan (kısaca akrilik olarak adlandırılmaktadır) salınan monomer miktarına sol-jel malzemeleri ile kaplamanın etkisini olup olmadığının araştırılması basamağında, akrilik yüzeyleri bu şekilde kaplanmıştır.

pH % A-174	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	5	X	X	X	X	X	X	X	X
10	X	X	X	X	X	X	X	X	X
15	X	X	X	X	X	X	X	X	X
20	X	✓	✓	✓	X	X	X	X	X
25	X	X	X	X	X	X	X	X	X
30	X	X	X	X	X	X	X	X	X
40	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Tablo 3.2. 3-(trimetoksilil) propil metakrilat hidroliz ve yüzey kaplama çalışmaları

### **3.3.2.2. Akriliklerin Hazırlanması**

Tez kapsamında kullanılan ve ticari olarak akrilik olarak adlandırılan poli metil metakrilat esaslı diş protez kaide malzemelerinin hazırlanmasında Paladent firmasından hazır olarak alınmış toz ve likit akrilikler kullanılmıştır. Akrilik örnekleri 25 g toz/15 ml sıvı oranlarında alınarak kıvamlı yapı oluştu bu kıvamlı yapı on dk bekletildi ve mufla içerisine yerleştirildi. 10 tonluk basınç ile yaklaşık 20 dk pres altında bekletildi ve mufla 100°C’de su banyosunda 1 saat kaynatıldı. Su banyosunda çıkarılan mufla soğumaya bırakıldı. Soğuyan muflanın içerisinden boyutları, mekanik testler için 50×10×2,5 mm boyutlarında örnekler hazırlandı. Mekanik dayanım, DTA, TGA ve FTIR testleri yapıldı.

### **3.3.2.3. Akriliklerin HNT ile güçlendirilmesi**

Akrilikleri güçlendirmek amacıyla ilk olarak toz akriliğin %1-7 oranları arası saflaştırılmış HNT hiçbir işlem yapılmadan akrilik ve likit karışımının içerisine eklendi ve akriliğin hazırlanmasında yöntem uygulandı. Dental kompozitin pembe olan renginde değişim gözlemlendi. HNT ile akrilik farklı yapılarda (organik-anorganik) olduklarından faz ayrılması gözlemlendi. Mekanik dayanım, DTA, TGA ve FTIR testleri yapıldı.

### **3.3.2.4. Akriliklerin A-174 ile güçlendirilmesi**

Akrilikleri güçlendirmek amacıyla ilk olarak toz akriliğin %1-7 oranları arası A-174 hiçbir işlem yapılmadan akrilik ve likit karışımının içerisine eklendi ve akriliğin hazırlanmasında yöntem uygulandı. Dental kompozitin pembe olan renginde değişim gözlemlenmedi. Mekanik dayanım, DTA, TGA ve FTIR testleri yapıldı.

### 3.3.2.5. Akriliklerin metanolde hidroliz edilmiş A-174 ve HNT ile güçlendirilmesi

Saflaştırılmış HNT, metanol içerisinde  $\text{HNO}_3$  ile hidroliz edilmiş %20'lik A-174 ile 1/1 oranlarında alınarak 24 saat metanol içerisinde geri soğutucu altında reflux edildi. Hidroliz sonucu oluşan Modifiye HNT üç kez metanol ile yıkanarak reaksiyona girmemiş A-174'ün fazlası uzaklaştırıldı. 50 °C de etüvde kurutuldu ve karakterizasyonu yapıldıktan sonra %1-7 arası oranlarda akriliklerin güçlendirilmesinde kullanıldı. Mekanik dayanım, DTA, TGA ve FTIR testleri yapıldı.

### 3.3.2.6. Akriliklerin A-174 ile modifiye edilmiş HNT ile güçlendirilmesi

Akrilikleri güçlendirmek amacıyla 4.2.4. Hazırlanan modifiye halloysitlerin tozun %1-7 oranında akrilik ve likit (ticari metil metakrilat) karışımının içerisinde eklendi ve akriliğin hazırlanmasında yöntem uygulandı. Dental kompozitin pembe olan renginde açılma gözlemlenmedi. Mekanik dayanım, DTA, TGA ve FTIR testleri yapıldı.



Şekil 3. 6. Mufla kalıplarında test örneklerinin hazırlanması

### **3.4. GLYMO ve TEOS ile kaplanmış dental kompozit malzemelerin monomer salınım çalışmaları**

#### **3.4.1. Akriliklerin GLYMO ve TEOS ile kaplanması**

Çok sayıda 20×10×2,5 boyutlarında hazırlanmış olan akrilikler iki gruba ayrıldı. 1. Gruba herhangi bir işlem yapılmaksızın kontrol grubu olarak kullanıldı. 2. Grup örnekler ise GLYMO/TEOS çözeltisi ile kaplandı. Kaplama çözeltisi olan GLYMO/TEOS; oranları 60/40 olacak şekilde metanol içerisinde %20 derişiminde karıştırıldı. pH:4 olacak şekilde HNO<sub>3</sub> ile hidroliz edildi ve kaplama çözeltisi olarak hazırda bekletildi. 2. Grup örnekler, daldırarak kaplama cihazı kullanılarak GLYMO/TEOS sol-jel kaplama malzemesi ile kaplandı ve 80°C'de 2 saat ısıya maruz bırakıldı. Bu esnada hidroliz edilmiş GLYMO/TEOS kondense olarak camlaştı.

Kaplama çalışmaları GLYMO/TEOS'un değişik oranları ve akriliklerin de polisajlı ve tesviyeli olmak üzere iki grubu kullanılarak en ideal kaplama yüzeyi ve derişimi belirlendi.

#### **3.4.2. Akriliklerin monomer salınım çalışmaları**

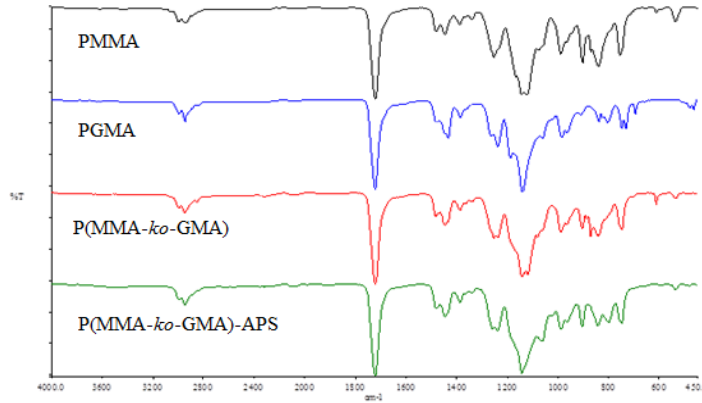
Kaplamalı ve kaplamasız olarak iki gruba ayrılmış olan akrilik örnekleri her bir seride üç örnek olmak üzere 1, 3, 7, 15, 30 ve 60 günlük sürelerdeki monomer salınım miktarlarını bulmak amacıyla hacimce %10 etanol içeren 10 ml saf su içerisine konuldu. Çalışma ayrı ayrı ağzı kapaklı tüpler içerisinde yapıldı. Çalışmaya en uzun süre olan 60 günlük örneklerden başlanarak 1 günlük örneğin de çözeltisi içerisine konmasından sonra ertesi gün HPLC (C-18 kolon)'de su ortamına salınan MMA monomerinin miktarı belirlendi. Monomer salınım çalışmalarında kullanılan çözenler literatürde metanol, etanol, su ve değişik oranlarda metanol-su ve etanol-su karışımları olarak verilmektedir. Bu çalışmada çözen sistemi olarak %10 etanol içeren saf su kullanıldı.

Monomer salınım analizleri laboratuvarımızda bulunan Agilent (1100 Series) marka HPLC cihazında yapıldı. Çözen sistemi olarak %55 asetonitril - %45 çift distile su kullanıldı ve akış hızı 1 ml/dk. olarak belirlendi. Metil metakrilata ait pikler 4,8'nci dakikada geldi ve standart katma yöntemiyle de doğrulandı.

## 4. KARAKTERİZASYON VE SONUÇ

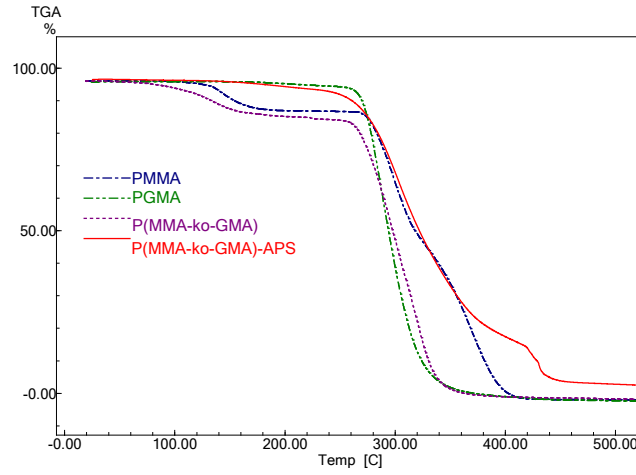
### 4.1. P(MMA-*ko*-GMA) - APS Karakterizasyonu

Şekil 4.1.'de PMMA, PGMA, P(MMA-*ko*-GMA), P(MMA-*ko*-GMA)-APS ve hidroliz edilmiş P(MMA-*ko*-GMA)-APS için FTIR spektrumu gösterilmiştir. Spektrum incelendiğinde PMMA'ya ait C=O ester piki  $1715\text{ cm}^{-1}$ , C-O bağı  $1280\text{ cm}^{-1}$ ' de gelmektedir. GMMA'ya ait epoksi piki  $1250\text{ cm}^{-1}$  de gelmektedir. Epoksiye ait asimetrik C-O-C piki  $1125\text{ cm}^{-1}$ , simetrik C-O-C piki  $1030\text{ cm}^{-1}$ ' de gelmektedir. PMMA ve PGMA için C=C piki  $1700\text{ cm}^{-1}$ , simetrik metil grupları  $1375\text{ cm}^{-1}$ , asimetrik metil grupları  $1450\text{ cm}^{-1}$  de gelmektedir. P(MMA-*ko*-GMA) oluşumunu epoksiye ait  $1250\text{ cm}^{-1}$  pikinden anlamaktayız. APS pikleri ise Si-O-R piki  $1100\text{ cm}^{-1}$ , Si-OH piki  $910\text{ cm}^{-1}$ , Si-O piki  $3700\text{ cm}^{-1}$  ve  $3200\text{ cm}^{-1}$  de, N-H piki  $1620\text{ cm}^{-1}$ , C-N piki  $1250\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$  de geldiğini görmekteyiz. Karakteristik olarak pikler incelendiğinde P(MMA-*ko*-GMA) polimerine APS yapısının bağlandığını desteklemektedir.



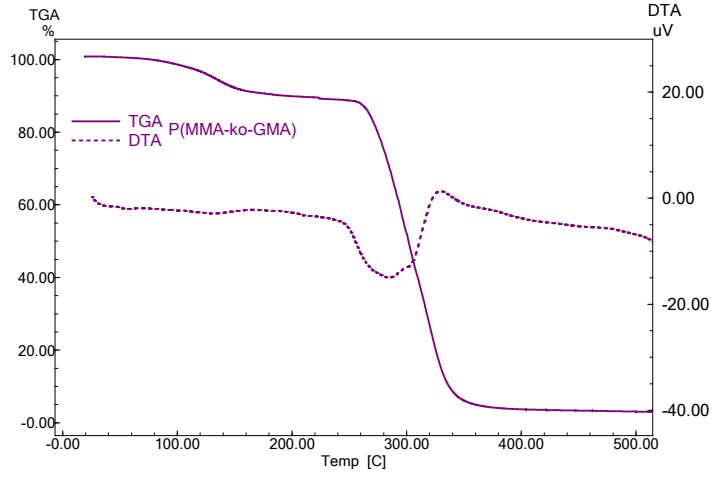
Şekil 4.1. PMMA, PGMA, P(MMA-*ko*-GMA) VE P(MMA-*ko*-GMA)-APS polimerleri için FTIR spektrumu

Şekil 4.2.'de PMMA, PGMA, P(MMA-*ko*-GMA) ve P(MMA-*ko*-GMA)-APS için TGA termogramı gösterilmiştir. Şekil incelendiğinde 293 °C' de GMA polimerinin bozunmaya başladığı ve yapıda %93'lik bir kütle kaybı olduğu görülmektedir. MMA polimerinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık yaklaşık 132°C de %1'i bozunmakta ve 268 °C de %90'ı bozunmaktadır. P(MMA-*ko*-GMA)'nın bozunmaya başladığı ilk sıcaklık 104 °C de %1 ve 260 °C de %87'si bozunmaktadır. P(MMA-*ko*-GMA)- APS karışımının ise bozunmaya başladığı ilk sıcaklık 263°C de %6 ve 420 °C de %82 si bozunmaktadır. PMMA, PGMA homopolimerlerinde termogravimetrik eğrilerinden oluşan kopolimerin termal dayanımının PGMA'dan çok PMMA'dan az olduğu görülmektedir. Oluşan P(MMA-*ko*-GMA)-APS karışımının ise termal dayanımının arttığı görülmektedir.



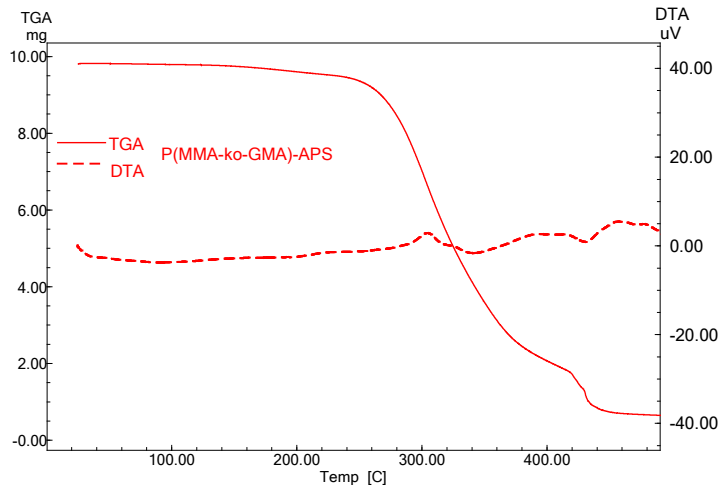
Şekil 4.2. PMMA, PGMA, P(MMA-*ko*-GMA) VE P(MMA-*ko*-GMA)-APS polimerleri için TGA termogramı

Şekil 4.3. P(MMA-*ko*-GMA) polimerleri için DTA ve TGA termogramı gösterilmiştir. TGA ve DTA termogramlarından görüldüğü gibi ilk kütle kaybının yaşandığı bozunma sıcaklığı 104 °C de %1 ve 260 °C de %87'si bozunmaktadır. TGA verilerini DTA verileri desteklemektedir.



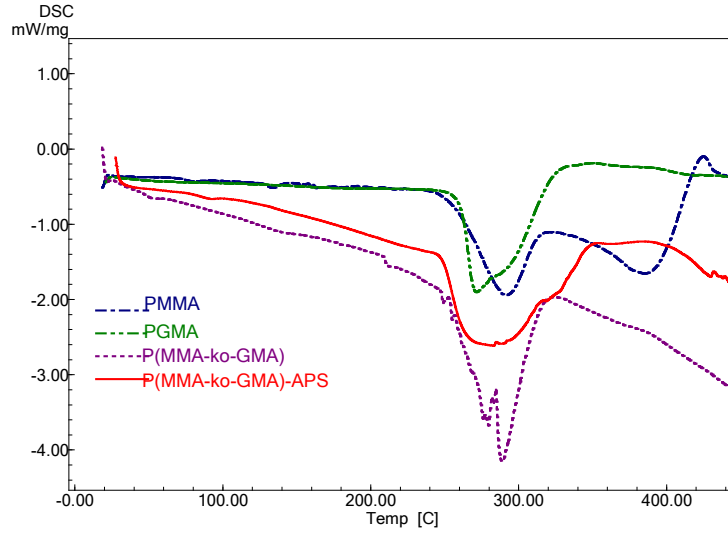
Şekil 4.3. P(MMA-ko-GMA) polimeri için DTA - TGA termogramı

Şekil 4.4.'de P(MMA-ko-GMA)-APS polimerleri için DTA - TGA termogramı gösterilmiştir. TGA - DTA termogramlarından görüldüğü gibi ilk kütle kaybının yaşandığı bozunma sıcaklığı 263°C' de % 6 olarak görülmektedir. 420 °C de %82 kopolimer için bozunma gerçekleşmektedir. P(MMA-ko-GMA)-APS sol jel hibrit malzemesinde termal dayanımın arttığı gözlemlenmektedir.



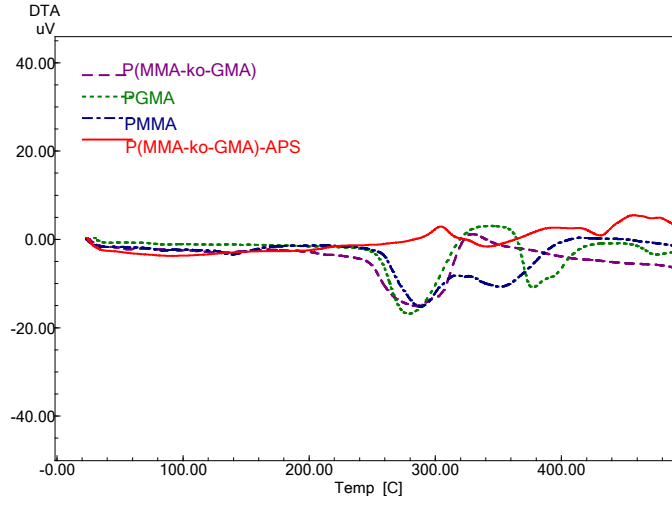
Şekil 4.4. P(MMA-ko-GMA) polimerleri için DTA - TGA termogramı

Şekil 4.5. de PMMA, PGMA, P(MMA-*ko*-GMA) ve P(MMA-*ko*-GMA)-APS polimerlerine ait DSC termogramları görülmektedir. Polimerlere ait Tg geçişleri DSC analizleri ile bulunmuştur. Yapılan DSC analizlerinde PMMA'a ait Tg 134-291-384 °C, PGMA'a ait Tg 271 °C, P(MMA-*ko*-GMA)'a ait Tg 214 -288 °C, P(MMA-*ko*-GMA)-APS'a ait Tg 283-348-437 °C olarak yükseldiği görülmektedir. Bu yükseliş temel olarak kopolimer APS yapısının bağlanmasından kaynaklanmaktadır.



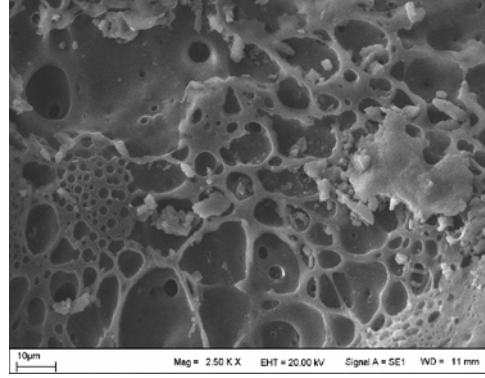
Şekil 4.5. PMMA, PGMA, P(MMA-*ko*-GMA) VE P(MMA-*ko*-GMA)-APS polimerleri için DSC termogramı

Şekil 4.6. de PMMA, PGMA, P(MMA-*ko*-GMA) ve P(MMA-*ko*-GMA)-APS polimerlerine ait DTA termogramları görülmektedir.



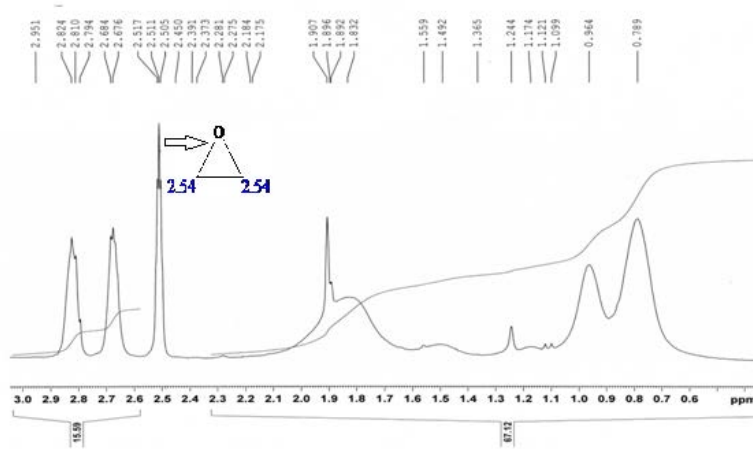
Şekil 4.6. PMMA, PGMA, P(MMA-*ko*-GMA) VE P(MMA-*ko*-GMA)-APS polimerleri için DTA termogramı

Şekil 4.7. P(MMA-*ko*-GMA) kopolimerinin SEM görüntüsü gösterilmektedir ve yüzey morfololojisinin gözenekli ağısı yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.7. P(MMA-*ko*-GMA) polimerleri için SEM görüntüsü

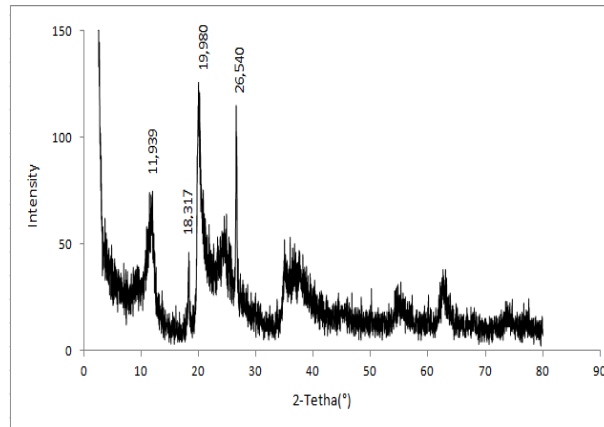
Şekil 4.8. P(MMA-*ko*-GMA) polimerleri için NMR spektrumu gösterilmektedir. 2,54 olduğundan H NMR dan kopolimerde epoksi olduğu gözlemlenmektedir.



Şekil 4.8. P(MMA-*ko*-GMA) polimerleri için NMR spektrumu

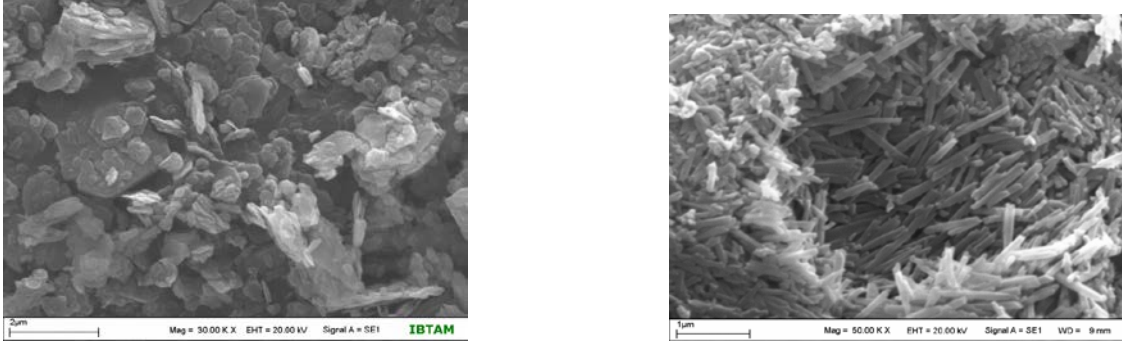
## 4.2. HNT Karakterizasyonu

Şekil 4.8. de HNT tüpleri için XRD görüntüsü görülmektedir. HNT  $2\theta=11,9-19,98-26,54$  olarak spesifik HNT pikleri görülmektedir.



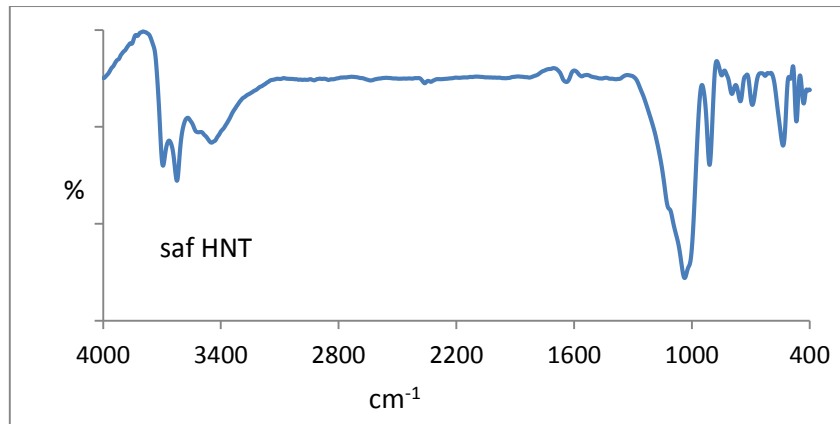
Şekil 4.9. HNT tüpleri için XRD görüntüsü

Şekil 4.10. de saf HNT tüpleri için SEM görüntüsü gösterilmektedir. HNT tüplerinin tübüler yapıda olduğu görülmektedir. Buda HNT tüplerinin saf olduğunu göstermektedir.



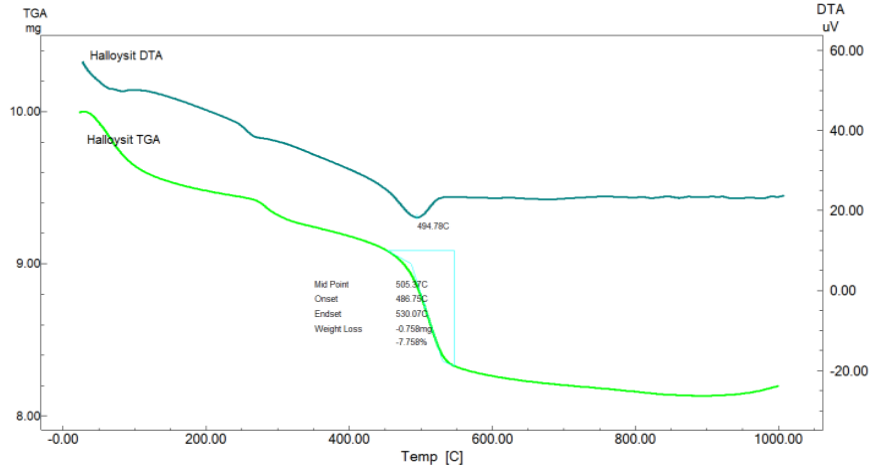
Şekil 4.10. HNT tüpleri için SEM görüntüsü

Şekil 4.11. HNT tüpleri için FTIR spektrumları gösterilmiştir. HNT yapısı  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$  olarak bilinmektedir. Spektrum incelendiğinde HNT nin zayıf Si-O titreşim piki  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ' de Si-O-Al piki geldiği görülmektedir. HNT'nin kristal örgüsünde ki -OH grubunun varlığını  $3720\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$  piki göstermektedir.  $1657\text{ cm}^{-1}$  piki tabakalar arasındaki su moleküllerini göstermektedir. Si-OH piki  $910\text{-}830\text{ cm}^{-1}$  ile gösterilmektedir.



Şekil 4.11. HNT'nin FTIR spektrumu

Şekil 4.11. de HNT tüpleri için TGA, DTA termogramları görülmektedir. TGA ve DTA termogramlarından görüldüğü gibi ilk kütle kaybının yaşandığı bozunma sıcaklığı 494°C’de%95 olarak görülmektedir.



Şekil 4.12. HNT tüpleri için TGA DTA termogramları

#### 4.3.Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı Ve Karakterizasyonu

$$TS: \frac{3FI}{2bh^2}$$

$$EM: \frac{I^3F}{4bh^3d}$$

Mekanik testlere ilişkin bağıntılar

E.M: Elastikiyet modülü

T.S: Tranverse strength

F: Maksimum kırılma yükü (N)

I: Örnek yerleştirilirken destekler arası mesafe (50 mm)

b: Örnek genişliği (10 mm)

h: Örnek kalınlığı (2,5 mm)

d: Kırılma anındaki maksimum eğilme (mm)

#### 4.3.1. A-174 İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı

	<b>F</b>	<b>d</b>	<b>T.S.</b>	<b>E.M.</b>
<b>Standart</b>	50,45	5,05	60,54	1998
<b>%5 A-174</b>	52,64	9,68	63,168	1088
<b>%10 A-174</b>	53,65	4,03	64,38	2663
<b>%20 A-174</b>	55,14	5,41	66,168	2039
<b>%30 A-174</b>	61,74	4,77	74,081	25255

Tablo 4.1. A-174 İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı

Diş protez kaide malzemesi olarak hazırlanan A-174 ilaveli hibrit polimerik nanokompozitin dayanıklılığı akriliğe göre daha iyi ve elastikiyet modülü akrilikten daha yüksek olarak bulunmuştur.

#### 4.3.2. Saf HNT İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı

	<b>F</b>	<b>d</b>	<b>T.S.</b>	<b>E.M.</b>
<b>Standart</b>	<b>50,45</b>	<b>5,05</b>	<b>60,54</b>	<b>1998</b>
% 1 HNT	26.14	4.21	31.36	1242
% 2 HNT	26.35	4.32	31,47	1220
% 3 HNT	27,32	4,65	32,784	1175
% 5 HNT	27,49	5,04	32,988	1091
% 7 HNT	31,07	5,59	37,284	1112

Tablo 4. 2. Saf HNT İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Mekanik Dayanımı

Diş protez kaide malzemesi olarak hazırlanan HNT hibrit polimerik nanokompozitin dayanıklılığı akriliğe göre daha düşük ve elastikiyet modülü akrilikten daha düşük olarak bulunmuştur.

### 4.3.3. A-174 ile Modifiye Edilmiş HNT İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Dayanımı

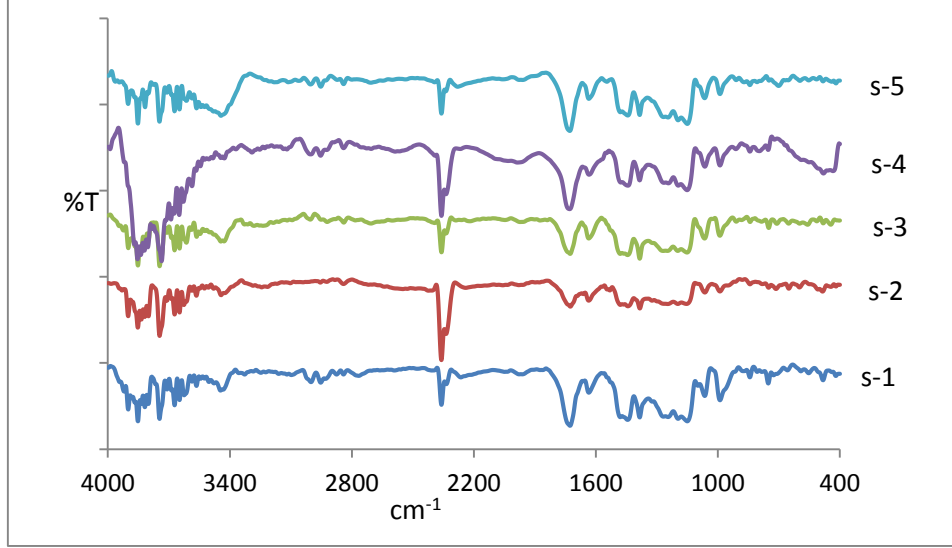
	F	d	T.S.	E.M.
Standart	50,45	5,05	60,54	1998
%1 Modifiye HNT	53,27	5,03	75,34	2265
%2 Modifiye HNT	52,12	4,87	74,89	2387
%3 Modifiye HNT	52,64	4,65	74,1	2259
%5 Modifiye HNT	37,49	5,04	52,998	1191
%7 Modifiye HNT	31,07	5,59	37,284	1112

Tablo 4.3. A-174 ile Modifiye Edilmiş HNT İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Dayanımı

Diş protez kaide malzemesi olarak hazırlanan A-174 modifiyeli HNT hibrit polimerik nanokompozitin dayanıklılığı akriliğe göre daha iyi ve elastikiyet modülü akrilikten daha yüksek olarak bulunmuştur.

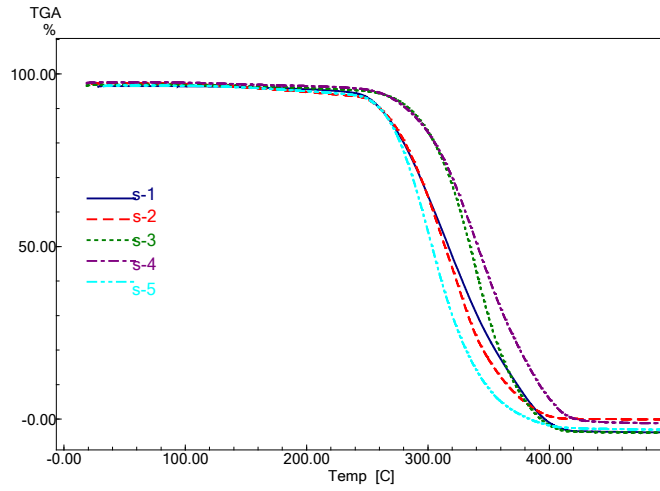
### 4.3.4. A-174 İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Şekil 4.13 de FTIR spektrumunu incelediğimizde s-1 toz (genel olarak MMA'dan oluşmakta) ve likitden (ticari MMA) oluşan dental kompozitte spesifik pikler  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'den gelmektedir. Metil gruplarından simetrik karbondan  $1375\text{ cm}^{-1}$  asimetric karbondan ise  $1450\text{ cm}^{-1}$  piki gelmektedir. A-174 ilavesi ile pik şiddetlerinin arttığı görülmekte ve Si-O piki  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , Si-OH piki  $910\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-R pikleri ise  $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  de geldiği görülmektedir. En iyi bağlanma şeklinin s-4 de olduğu pik şiddetinin arttığı gözlemlenmektedir.



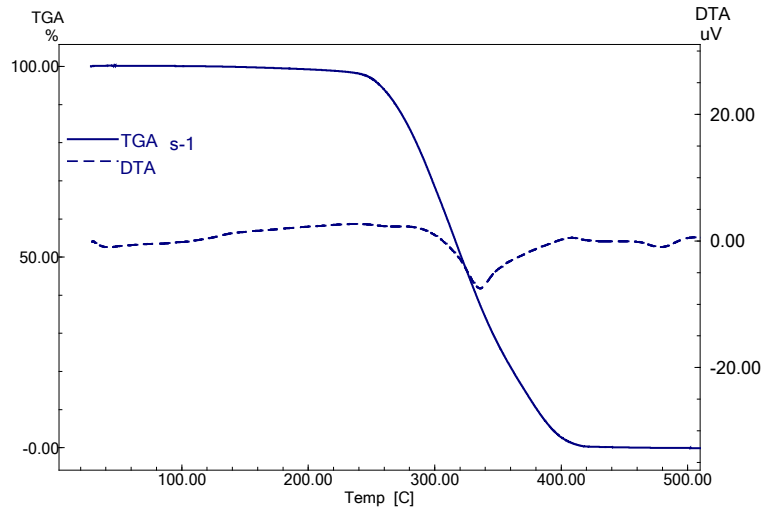
Şekil 4.13. A-174 ilaveli diş protezleri için FTIR spektrumu ( s-1 diş protez, s-2 %5 A-174 içeren diş protez, s-3 %10 A-174 içeren diş protez, s-4 %20 A-174 içeren diş protez, s-5 %30 A-174 içeren diş protez )

Şekil 4.14. de s-1 yaklaşık 252°C de bozunmanın başladığı ve %96 kütle kaybı olduğu görülmektedir. s-2 yaklaşık 253°C de bozunmanın başladığı ve %95 kütle kaybı s-3 yaklaşık 271°C de bozunmanın başladığı ve %96 kütle kaybı olduğu, s-4 yaklaşık 291°C de bozunmanın başladığı ve %97 kütle kaybı olduğu, s-5 yaklaşık 301°C de bozunmanın başladığı ve %94 kütle kaybı olduğu görülmektedir.



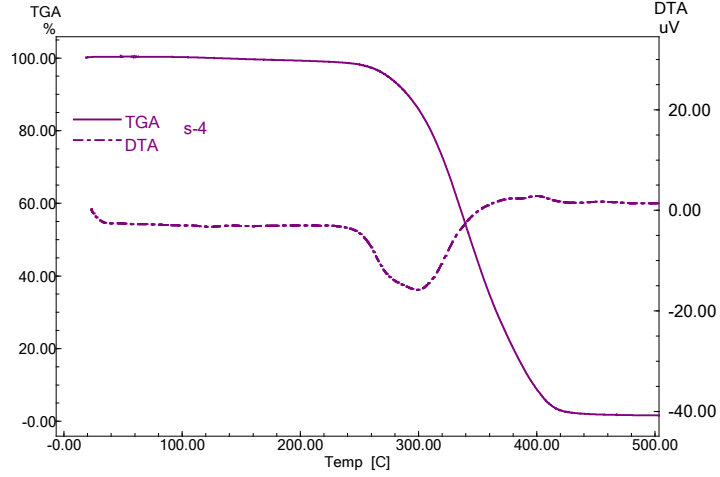
Şekil 4.14. A-174 ilaveli dental kompozit için TGA termogramı ( s-1 dental kompozit, s-2 %5 A-174 içeren dental kompozit, s-3 %10 A-174 içeren dental kompozit, s-4 %20 A-174 içeren dental kompozit, s-5 %30 A-174 içeren dental kompozit )

Şekil 4.15. de dental kompozit DTA, TGA termogramları görülmektedir. s-1 yaklaşık 252°C de bozunmanın başladığı ve %96 kütle kaybı olduğu görülmektedir. TGA verileri DTA ile desteklemektedir.



Şekil 4.15. Dental kompozit DTA, TGA termogramları

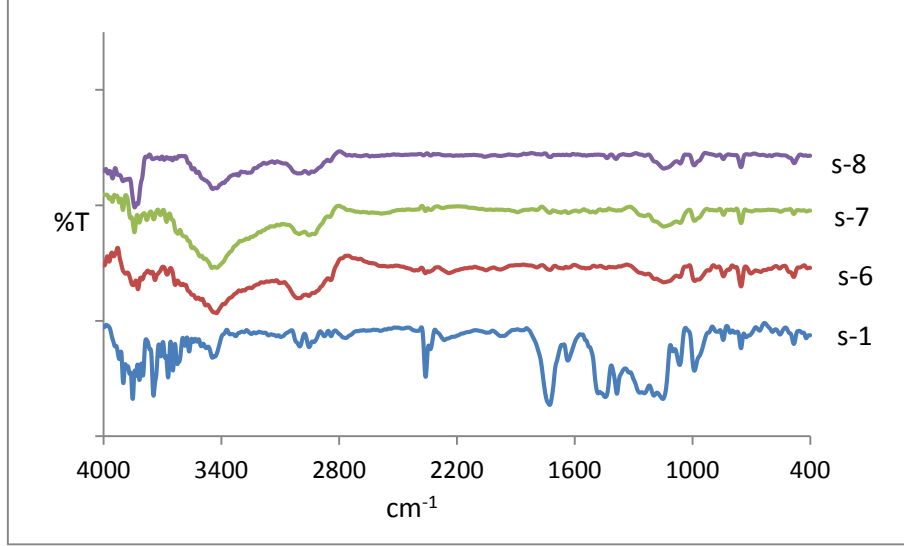
Şekil 4.16. de %20 A-174 içeren dental kompozitlerin TGA - DTA termogramlarını göstermektedir. s-4 yaklaşık 291°C de bozunmanın başladığı ve %97 kütle kaybı olduğu görülmektedir. TGA verilerini DTA verileri desteklemektedir.



Şekil 4.16. %20 A-174 içeren dental kompozit TGA - DTA termogramlarını

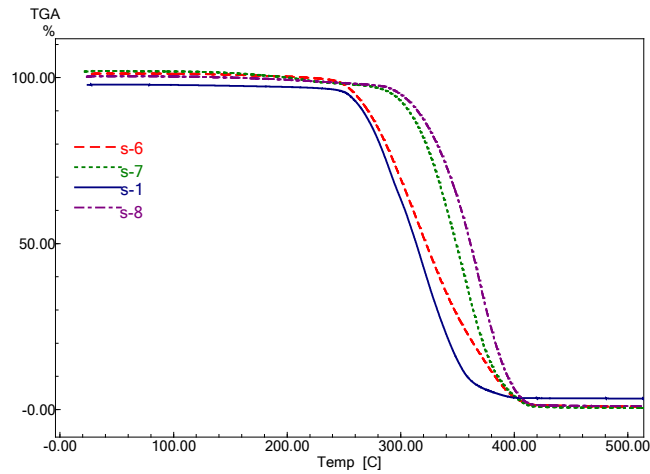
#### 4.3.5. Saf HNT içeren Dental Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Şekil 4.17. da saf %3-5-7 HNT içeren dental kompozit FTIR spektrumu gösterilmektedir. Spektrum incelendiğinde HNT'nin zayıf Si-O titreşim piki  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ ' de Si-O-Al piki geldiği görülmektedir. HNT'nin kristal örgüsünde ki -OH grubunun varlığını  $3720\text{--}3250\text{ cm}^{-1}$  piki göstermektedir.  $1657\text{ cm}^{-1}$  piki tabakalar arasındaki su moleküllerini göstermektedir. Si-OH piki  $910\text{--}830\text{ cm}^{-1}$  ile gösterilmektedir. s-1 diş protezinde spesifik pikler  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'den gelmektedir. Metil gruplarından simetrik karbondan  $1375\text{ cm}^{-1}$  asimetrik karbondan ise  $1450\text{ cm}^{-1}$  piki gelmektedir.



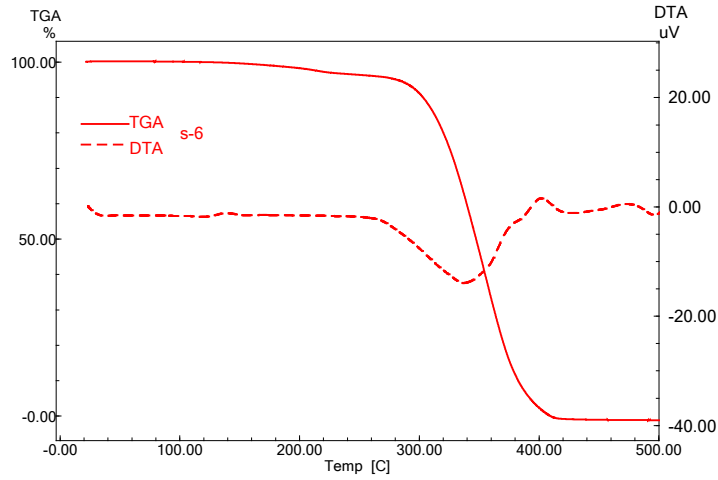
Şekil 4.17. HNT ilaveli dental kompozit için FTIR spektrumu ( s-1 dental kompozit, s-6 %3 HNT ilaveli dental kompozit, s-7 %5 HNT ilaveli dental kompozit, s-8 %7 HNT ilaveli dental kompozit )

Şekil 4.18. de HNT ilaveli dental kompozit için TGA termogramları görülmektedir. s-1 yaklaşık 252°C de bozunmanın başladığı ve %96 kütle kaybı olduğu görülmektedir. s-6 yaklaşık 285°C de bozunmanın başladığı ve %94 kütle kaybı, s-7 yaklaşık 291°C de bozunmanın başladığı ve %95 kütle kaybı olduğu, s-8 yaklaşık 301°C de bozunmanın başladığı ve %94 kütle kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.18. HNT ilaveli dental kompozit için TGA termogramı ( s-1 dental kompozit, s-6 %3 HNT ilaveli dental kompozit, s-7 %5 HNT ilaveli dental kompozit, s-8 %7 HNT ilaveli dental kompozit )

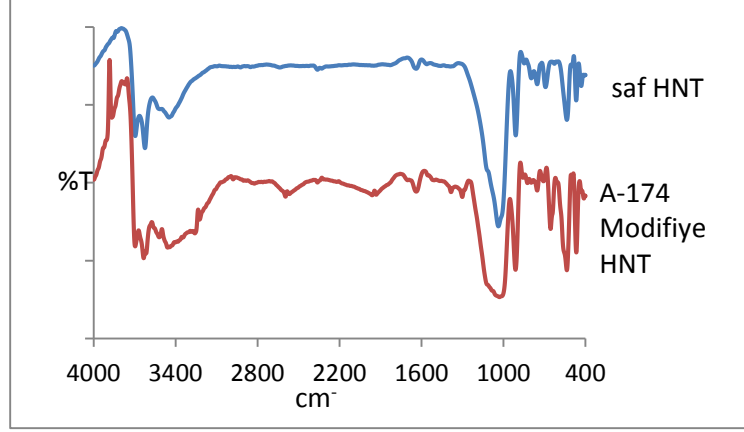
Şekil 4.19. de HNT ilaveli dental kompozit için TGA - DTA termogramı gösterilmektedir. s-6 yaklaşık 285°C de bozunmanın başladığı ve %94 kütle kaybı DTA termogramları ile desteklenmektedir.



Şekil 4.19. HNT ilaveli dental kompozit için TGA DTA termogramı

#### 4.3.6. Modifiye HNT'ün Karakterizasyonu

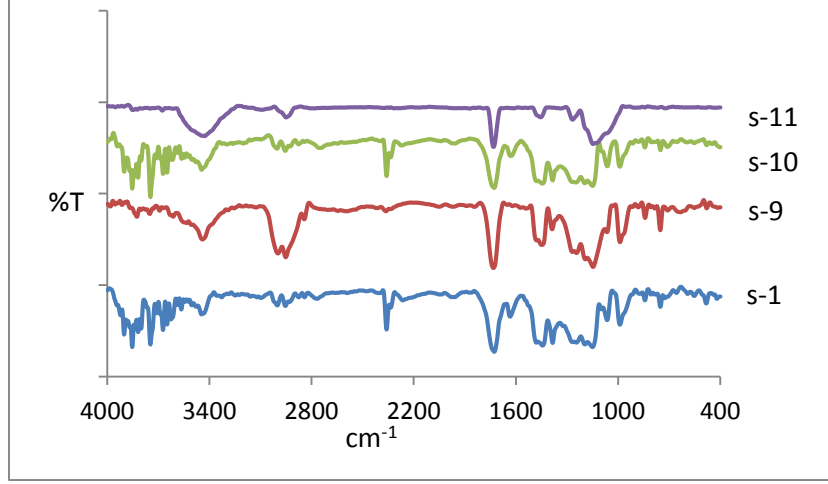
Şekil 4.20. HNT tüpleri için FTIR spektrumları gösterilmiştir. HNT yapısı  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$  olarak bilinmektedir. Spektrum incelendiğinde HNT nin zayıf Si-O titreşim piki  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ' de Si-O-Al piki geldiği görülmektedir. HNT'nin kristal örgüsünde ki -OH grubunun varlığını  $3720\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$  piki göstermektedir.  $1657\text{ cm}^{-1}$  piki tabakalar arasındaki su moleküllerini göstermektedir. Si-OH piki  $910\text{-}830\text{ cm}^{-1}$  ile gösterilmektedir. A-174 ilavesi ile pik şiddetlerinin arttığı görülmekte ve Si-O  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , Si-OH  $910\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-R pikleri ise  $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  de geldiği görülmektedir.



Şekil 4.20. HNT tüpleri için FTIR spektrumları

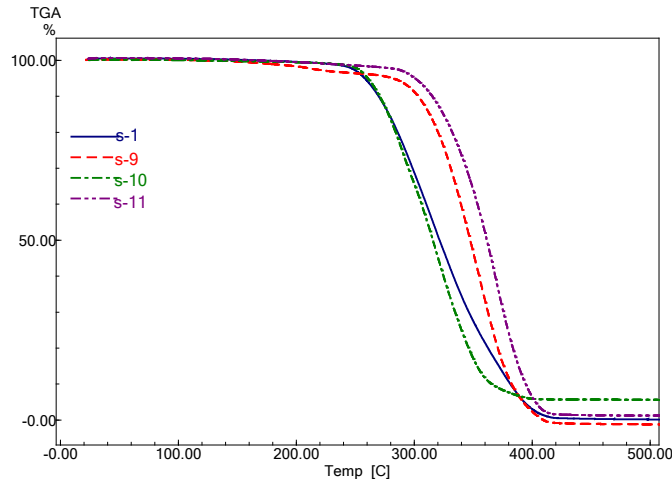
#### 4.3.7. A-174 ile Modifiye Edilmiş HNT İçeren Dental Kompozit Malzemelerin Karakterizasyonu

Şekil 4.21 de A-174 ile modifiye edilmiş HNT tüpleri dental kompozit uygulanması ile FTIR spektrumunu göstermektedir. Dental kompozit spesifik pikler  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'den gelmektedir. Metil gruplarından simetrik karbondan  $1375\text{ cm}^{-1}$  asimetrik karbondan ise  $1450\text{ cm}^{-1}$  piki gelmektedir. A-174 ilavesi ile pik şiddetlerinin arttığı görülmekte ve Si-O  $3700\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ , Si-OH  $910\text{-}830\text{ cm}^{-1}$ , Si-O-R pikleri ise  $1110\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  de geldiği görülmektedir. Spektrum incelendiğinde HNT'nin zayıf Si-O titreşim piki  $1120\text{ cm}^{-1}$ ,  $795\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ' de Si-O-Al piki geldiği görülmektedir. HNT'nin kristal örgüsünde ki -OH grubunun varlığını  $3720\text{-}3250\text{ cm}^{-1}$  piki göstermektedir.  $1657\text{ cm}^{-1}$  piki tabakalar arasındaki su moleküllerini göstermektedir. Si-OH piki  $910\text{-}830\text{ cm}^{-1}$  ile gösterilmektedir. s-1 diş protezinde spesifik pikler  $1720\text{ cm}^{-1}$ 'den gelmektedir. Metil gruplarından simetrik karbondan  $1375\text{ cm}^{-1}$  asimetrik karbondan ise  $1450\text{ cm}^{-1}$  piki gelmektedir.



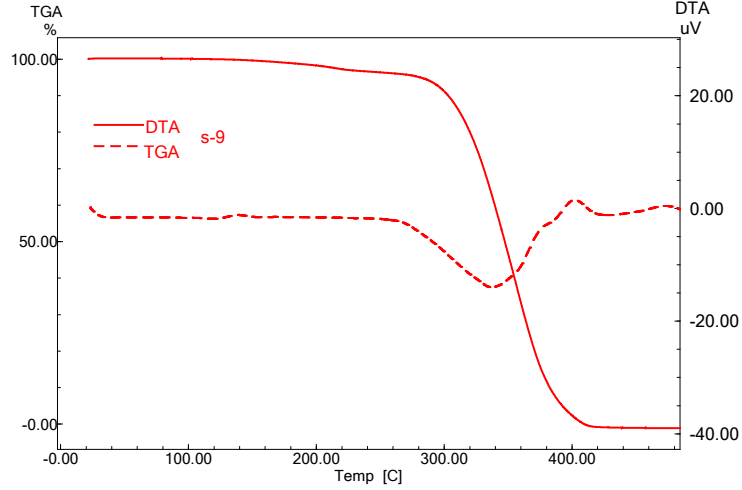
Şekil 4.21. A-174 ile modifiye edilmiş HNT tüpleri dental kompozit uygulanması ile FTIR spektrumu

Şekil 4.22. A-174 ile modifiye edilmiş HNT ilaveli diş protezleri için TGA termogramları gösterilmektedir. s-1 yaklaşık 252°C de bozunmanın başladığı ve %96 kütle kaybı olduğu, s-9 292°C de bozunmanın başladığı ve %93 kütle kaybı olduğu, s-10 294°C de bozunmanın başladığı ve %93 kütle kaybı olduğu, s-11 301°C de bozunmanın başladığı ve %94 kütle kaybı olduğu görülmektedir.



Şekil 4.22. A-174 ile modifiye edilmiş HNT ilaveli dental kompozit için TGA termogramları

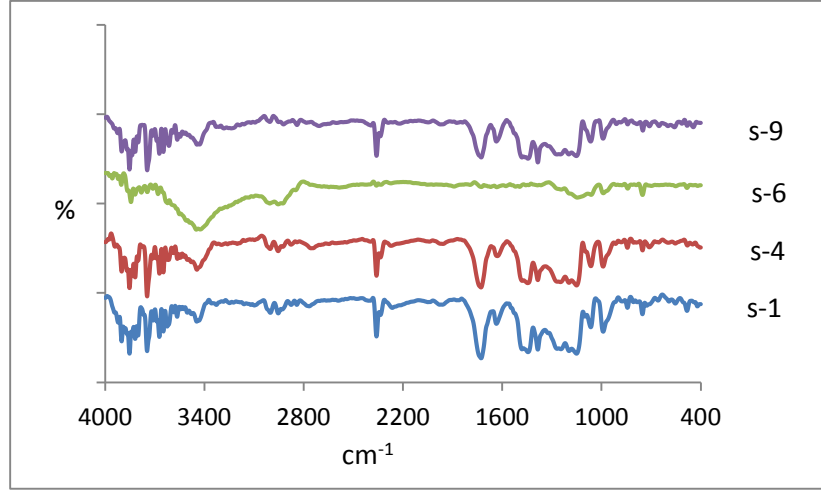
Şekil 4.23. A-174 ile modifiye edilmiş HNT ilaveli dental kompozit için TGA - DTA termogramları gösterilmektedir. s-9'da 292°C de bozunmanın başladığı ve %93 kütle kaybı olduğu görülmektedir. bu veriler DTA ile desteklenmektedir.



Şekil 4.23. A-174 ile modifiye edilmiş HNT ilaveli dental kompozit için TGA-DTA termogramları

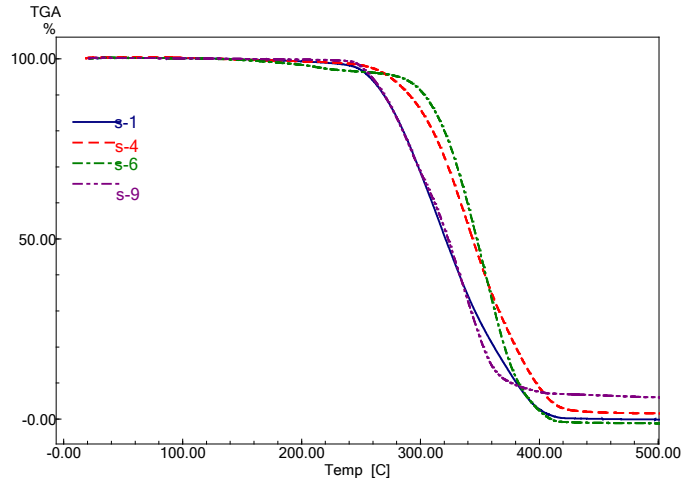
#### 4.3.6. Dental Kompozit, % 20 A-174 içeren Dental Kompozit, % 3 Saf HNT içeren Dental Kompozit, % 3 A-174 ile Modifiye Edilmiş HNT İçeren Dental Kompozitlerin Karakterizasyonlarının Karşılaştırılması

Şekil 4.24. Dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit FTIR spektroskopisini göstermektedir.



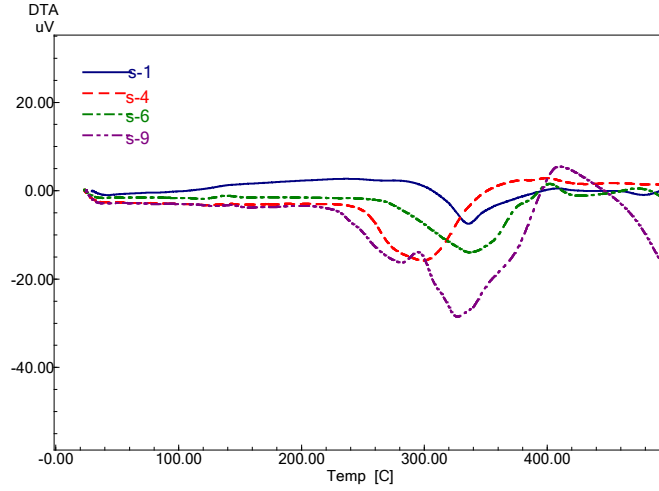
Şekil 4.24. Dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit FTIR spektroskopisi

Şekil 4.25. dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit TGA göstermektedir. s-1 de 252 °C de %96, s-4 de 291 °C de %97, s-6 285 °C de %94, 292 °C de %93 olarak bozunmanın başladığı sıcaklıklar ve % de bozunmalar verilmektedir. Dental kompozitin termal dayanımının A-174 ile modifiye edilmiş HNT lerde daha da arttığı görülmektedir.



Şekil 4.25. dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit TGA termogramı

Şekil 4.26. dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit DTA termogramları göstermektedir. Dental kompozitin termal dayanımının A-174 ile modifiye edilmiş HNT lerde daha da arttığı bu eğrilerden görülmektedir.



Şekil 4.26. dental kompozit, A-174 dental kompozit, HNT dental kompozit ve A-174 modifiye edilmiş dental kompozit DTA termogram

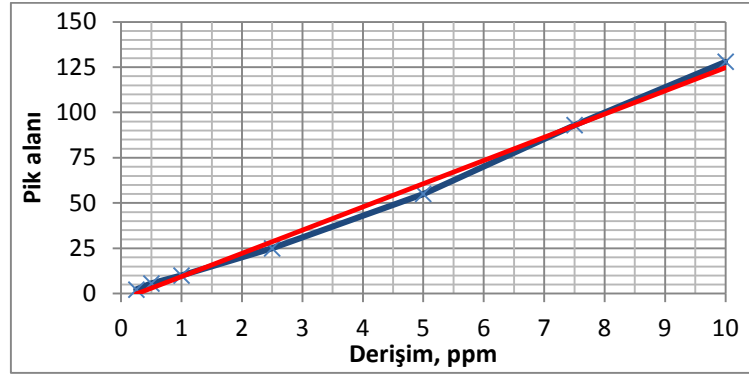
#### 4.4.3. Akriliklerin GLYMO ve TEOS ile kaplanması

##### 4.4.3.1. Akriliklerin monomer salınım çalışmaları

Monomer salınım analizleri laboratuvarımızda bulunan Agilent (1100 Series) marka HPLC cihazında yapıldı. Çözgen sistemi olarak %55 asetonitril - %45 çift distile su kullanıldı ve akış hızı 1 ml/dakika olarak belirlendi. Metil metakrilata ait pikler 4,8'nci dakikada geldi ve standart katma yöntemiyle de doğrulandı.

Standart Metil metakrilat derişimi	Pik alanları
10 ppm	128
7,5 ppm	93
5 ppm	55
2,5 ppm	25
1 ppm	10
0,5 ppm	5,57
0,25 ppm	2,25

Tablo 4.4. Monomer salınımı için standart metil metakrilat çalışılması



Şekil 4.27. Monomer (metil metakrilat) salınımı için kalibrasyon grafiği

#### 4.4.3.2. Kaplamasız örneklerin monomer salınım çalışmaları

süre	Örnek miktarı, gram	Pik alanı	Salınan Monomer miktarı, ppm (100 g örnek için)
1 günlük	0,3642	15	412
3günlük	0,3246	35	869
7 günlük	0,3378	67	1628
15 günlük	0,2574	75	2396
1 aylık	0,3455	110	2486
2 aylık	0,3230	103	2513

Tablo 4.5. Kaplamasız örneklerin monomer salınım çalışması gösterimi

#### 4.4.3.3. GLYMO + Teos kaplamalı örneklerin monomer salınım çalışmaları

süre	Gram	Pik alanı	Salınan Monomer miktarı, ppm (100 g örnek için)
1 günlük	0,2241	8,2	350
3günlük	0,2850	9,0	355
7 günlük	0,2578	9,3	356
15 günlük	0,2754	11,6	375
1 aylık	0,2538	15,7	423
2 aylık	0,2432	19,7	430

Tablo 4.6. GLYMO + Teos kaplamalı örneklerin monomer salınım çalışmaları

## 5. DEĞERLENDİRME VE ÖNGÖRÜLER

Tez kapsamında ilk olarak PMMA ve PGMA polimerleri sentezlenmiş ve P(MMA-ko-GMA) kopolimeri sentezlenmiştir. Çalışmanın bir diğer basamağında ise P(MMA-ko-GMA) kopolimerinin PGMA' da bulunan epoksi halkasına APS sol- jel prosesi ile bağlanmıştır ve diş hekimliğinde diş protez kaide malzemesi olarak kullanımı araştırılmak üzere FT-IR, NMR, SEM, TGA, DTA, DSC karakterizasyonu yapılmıştır. Sentezlenen P(MMA-ko-GMA)-APS sol-jel hibrit polimerik malzemenin termal dayanıklılığı artırdığı ancak mekanik dayanım için kalıplama problemi olduğu saptanmıştır.

Çalışmanın ikinci kısmı üç aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşamada diş protez dental malzemelerinde dayanımı artırmak için yapıya ilk olarak A-174 ilave edilmiş ve FT-IR, TGA, DTA, karakterizasyonları yapılmış ve mekanik dayanımı ölçülmüştür. Yapıya ilave edilen A-174'ün dayanıklılığı akriliğe göre daha yüksek ve elastikiyet modülü akrilikten daha yüksek olarak bulunmuştur. İkinci aşamada yapıya saflaştırılmış HNT ilave edilmiş ve FT-IR, TGA, DTA, karakterizasyonları yapılmış ve mekanik dayanımı ölçülmüştür. Yapıya ilave edilen HNT hibrit polimerik nanokompozitin dayanıklılığı akriliğe göre daha düşük ve elastikiyet modülü akrilikten daha düşük olarak bulunmuştur. Beklenen ise HNT yapısının CNT' ye benzediği için dayanımı artırdığıdır, fakat Organik-inorganik faz ayrımından dolayı yapının dayaklılığını azaltmıştır. Üçüncü aşamada ise HNT'ler A-174 ile modifiye edilmiş FT-IR, TGA, DTA, karakterizasyonları yapılmış ve mekanik dayanımı ölçülmüştür. Yapıya kazandırdığı mekanik dayanımdan ötürü HNT'ler A-174 ile modifiye edilmiştir ve dayanıklılığı akriliğe göre daha yüksek ve elastikiyet modülü akrilikten daha yüksek olarak bulunmuştur.

Çalışmanın üçüncü kısmında standart diş hekimliğinde diş protez kaide malzemesinin monomer salınımına bakılmıştır. Monomer salınımı azaltmak için diş protez kaide malzemeleri sol-jel ile hazırlanan GLYMO/TEOS yapısına daldırılarak kaplama ile kaplanmış ve sonuçlardan monomer salınımının azaldığı gözlemlenmiştir.

Literatür çalışmasında CNT'lere alternatif olarak modifiye HNT diş protez kaide malzemelerinin kullanılabileceği karakterizasyon ve sonuçlar göstermektedir ve bu yapının diş protez kaide malzemelerinde kullanılması umut vaad etmektedir. Kaplama yapılan örneklerin ise monomer salınımını azalttığı için diş protez kaide malzemelerinde kullanımı umut vaad etmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] M. Çakır, İ. Kartal, H. Demirer, Z. Başpınar, UV Işınlarıyla Sertleşen Hibrid Malzemelerin Yapışma ve Mekanik Özelliklerinin İncelenmesi, 6<sup>th</sup> International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), (2011).
- [2] Karl-Heinz Haas and K. Rose, *Hybrid inorganic/organic polymers with nanoscale building blocks: Precursors, processing, properties and applications*, **Rev. Adv. Mater.** 2 (2003) 547-52.
- [3] S. Hofacker , M. Mechtel , M. Mager, H. Kraus, *Sol-gel: a new tool for coatings chemistry*, **Progress in Organic Coatings**, 3 (2002) 159–164.
- [4] H. Fong, H. Sabine, Dicknes and M. Glenn, *Flaim Evaluation of dental restorative composites containing polyhedral oligomeric silsesquioxane methacrylate*, **Dental Materials**, 21 (2005) 520-529.
- [5] Fraunhofer. (2011). <http://www.ormocer.de>
- [6] R. Ajlonui vd., *The use of ormocer as an alternative materials for bonding orthodontic brackets*, **Angle Orthodontist**, 7 (2005) 106-108.
- [7] J. M. Antonucci, S. H. Dickens vd., *Chemistry of silanes: Interfaces in dental polymers and composites*, **J. Res. Natl. Stand. Technol.**, 6 (2005) 541-558.
- [8] Dr. Yen Wei, Danliang Jin vd., *Mechanical properties of interface-free polyacrylate-silica hybrid sol-gel materials for potential dental applications*, **Polym. Adv. Technol.**, 12, (2001) 361-368.
- [9] M. S. Soh, U. Adrian, J. Yap, vd., *Sellinger Methacrilate and epoxy functionalized nanocomposites based on silsesquioxane cores for use in dental applications*. **European Polymer Journal**, 43 (2007) 315-327.
- [10] M.F.Ashby, Y.J.M. Brechet, *Designing hybrid materials*, **Acta Materialia**. 51 (2003) 5801-5821.
- [11] K. Jordens. *'Hybrid inorganic-organic materials: Novel poly ( propylen oxide) based ceramer, abrasion resistant sol-gel coatings for metals , and epox-clay nanocomposites''* PhD thesisi, Virginia, Blacksburg, (1999).
- [12] G. Kickelbick, *Hybrid materials- past, present an future*, **Hybrid mater**, 1 (2014) 39-51.
- [13] C.Sanchez, B. Julian, P. Belleville and M. Popall, *Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites*, **Journal of Materials Chemistry**, 15 ( 2005 ) 3559-3592.

- [14] M. Krueger, *Hybrid Materials: From synthesis towards advanced materials*, **Hybrid materials**, 1-1 (2013).
- [15] M. Nanko, *Definitions and Categories of Hybrid Materials*. DOI: 10.2240/azojomo0288. **AZojomo (ISSN 1833-122X)** Volume 6 August 2009.
- [16] P.Gomez-Romero, C. Sanchez, *Hybrid materials. Functional properties. From maya blue to 21st century materials*, **New J. Chem.**, 29 (2005) 57-58.
- [17] D.R. Paul, L.M. Robeson, *Polymer nanotechnology: nanocomposites*, **Elsevier**, 49 (2008) 3187-3204.
- [18] S.Pavlidou, C.D. Papaspyrides, *A review on polymer – layered silicate nanocomposites*, **Progress in Polymer Science**, 33 ( 2008 ) 1119-1198.
- [19] G. Kikelbick, *Introduction to hybrid materials*, **Wiley**, 978-3-527-31299-3 (2007).
- [20] R. A. Vaia, H. D. Wagner, *Framework for nanocomposites*, **Materialstoday**, (2004).
- [21] S. Pandey, S. B. Mishra, *Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications*, **Springer**, 59 ( 2011 ) 73-94.
- [22] L. L. Hench, J. K. West, *The sol-gel process*, **ACS Chem**, 90 ( 1990 ) 33-72.
- [23] H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Menning, *The sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites*, **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, 19 (2000) 39-21.
- [24] J.M. Nedelec, *Sol-gel processing of nanostructured inorganic scintillating materials*, **Journal of Nanomaterials**, (2007) doi:10.1155/2007/36392.
- [25] T. Ogoshi, Y. Chujo, *Organic-inorganic polymer hybrids prepared by the sol-gel method*, **Composite Interfaces**, 8-9 ( 2004 ) 539-566.
- [26] M. Oubaha, R.K. Kribich, R. Copperwhite, P. Etienne, K. O'Dwyer, B.D. MacCraith, Y. Moreau, *New organic inorganic sol-gel material with high transparency at 1.55 μm*, **Science Direct Elsevier**, 253 (2005) 346-351.
- [27] S.Uhling, *Ormocer materials characterization LAP & Micro processing Applied to optical interconnects and high frequency packaging*, Linköping University, Sweden (2006)
- [28] G. Schottner, *Hybrid sol-gel- derived polymer: applications of multifunctional materials*, **Chem. Mater**, 13 (2001) 3422-3435.
- [29] B. Arkles, *Commercial applications of sol-gel-derived hybrid materials*, **MRS Bulletin**, ( 2001 ) 402-407.
- [30] G. Choudalakis, A.D. Gotsis, *Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review*, **European Polymer Journal Elsevier**, 45 (2009) 967-984.

- [31] E.M.A. Maine, M.F. Ashby, *An investment methodology for materials*, **Materials and design**, 23 (2002) 297-306.
- [32] C.R.R. Rao, *Chemical design of solid inorganic materials*, **Pure and Aplc Chem.**, 1 (1997) 199-204.
- [33] Bo Xu, Q. Zheng, Y. Shangguan, *Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of cay layers*, **Polymer**, 47 ( 2006 ) 2904-2910.
- [34] K. Melghit, *Soft chemistry routes to new nanosize materials*, **SQU Journal For Science**, 12(2) (2007) 87-100.
- [35] A.K. Tyagi, *Combustion synthesis: a soft-chemical route for functional nano-ceramics*, **Founder'day special issue barc newsletter**, 285 (2006) 39-48.
- [36] F. Mammeri, E. Le Bourhis, L. Rozes, C. Sanchez, *Mechanical properties of hybrid organic-inorganic materials*, **Journal of Materials Chemistry**, 15 ( 2005) 3787-3811.
- [37] M. Saçak, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2010, 1-100.
- [38] A. Gültek, “*Kil-polimer sol-jel hibrit materyallerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi*” PhD Thesis, İnönü Üniversitesi, Türkiye, 1998.
- [39] Baysal B. *Polimer Kimyası*, Orta Doğu Teknik Üniv. Basımevi 1994 Ankara.
- [40] N.F. Shah, M.M. Sharma, *Reactive Polymers*, **EJC**, 20 (1993) 47-56.
- [41] S. Assemi, N. J. Erten, *Radioanalitical and Nucleer Chem.*, Articles 178, 1 (1994) 193-204.
- [42] J.M. Comets, L. Kevan, *Coordination of cupric ions to water and to metal oxide pillars in Copper(II)-doped, Al<sub>13</sub> and Zr<sub>4</sub>-pillared montmonrillonite clay studied by electronspin echo modulation spectroscopy*, **J. Phys. Chem.** 97(1993)12004-12007.
- [43] K. Putyera, T.J. Badosz, J. Jaigello, J.A. Schwarz, *Sorption properties of carbon composite materials formed from layered clay minerals*, **Clay And Clays Minerals** 42 1 (1994) 1-6.
- [44] Ceylan H., Yıldız A., Sarıkaya Y. *Doğa-Tr. J. Chemistry*, 17 (1993) 267-272.
- [45] Grim R.E. *Clay Mineralogy 2<sup>nd</sup> Ed. McGrawHill Book*, Company U.S.A. 1953.
- [46] R.D.Holtz, W.D.Kowacs, *Clay Minerals and soil structure*, academicpress, 747sayfa, (1981) 0-13-484394-0.
- [47] E. Murad, U. Wagner, *Clays and clay minerals: the firing process*, **Springer Link Hyperfine interactions**, 117 (1998) 337-356.
- [48] N. Eser, *Bazı halloysit-polimer nanokompozitlerin hazırlanması ve karakterizasyonu*, Yüksek lisans tezi, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.

- [49] S. Mutlu, *Hallosit(polietilen glikol)-blok-poli(propilen glikol)- blok- poli(etilen glikol) nanokompozitlerin sentzi ve karakterizasyonu*, Yüksek lisans tez, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, 2010.
- [50] P. Luo, J. Zhang, B. Zahang, J. Wang, Y. Zhao, J. Liu, *Preparation and characterization of silane coupling agent modified halloysite for Cr(VI) removal*, **ACS publication**, 50 (2011) 10246-10252.
- [51] Y. Joo, Y. Jeon, S. U. Lee, J. H. Sim, J. Ryu, S. Lee, H. Lee, D. Sohn, *Aggregation and stabilization of carboxylic acid functionalized halloysite nanotubes (HNT-COOH)*, **The Journal of Physical chemistry**, 116 (2012) 18230-18235.
- [52] P. Yuan, P. D. Southon, Z. Liu, M. E. R. Green, J. M. Hook, S. J. Antill, C. J. Kepert, *Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane*, **J. Phys. Chem**, 112 (2008) 15742-15751.
- [53] Y. M. Lvov, D. G. Shchukin, H. Möhwald, R. R. Price, *Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents*, **ACSnano**, 5 (2008) 814-820.
- [54] C. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Inc. 1990 USA.
- [55] R. Criminna, A. Fidalgo, V. Pandarus, F. Beland, L. M. Ilharco, M. Pagliaro, *The sol-gel route to advanced silica-based materials and recent applications*, **ACS Chem. Review**, 113 (2013) 6592-6620.
- [56] S. K. Young, *Silica-based sol-gel organic-inorganic nanocomposite materials: A review of different material Technologies*, Army Research Laboratory, (2002) ARL-TR-2732.
- [57] B. Lebeau, C. Sanchez, *Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics*, **Elsevier**, 4 (1999) 11-23.
- [58] U. Schubert, N. Hüsing, A. Lorenz, *Hybrid inorganic-organic materials by sol-gel processing of organofunctional metal alkoxides*, **Chem. Mater**, 7 (1995) 2010-2027.
- [59] J. Roy, S. Das, S. Maitra, *Sol gel-processed mullite coating- review*, **Int. J. Appl. Ceram. Technol**, DOI:10.1111/ijac.12230 (2014) 1-7.
- [60] M. A. Gauthier, Z. Zhang, X. X. Zhu, *New dental composites containing multimethacrylate derivatives of bile acids: A comparative study with commercial monomers*, **Applied Materials**, 4 (2009) 824-832.
- [61] A. U. J. Yap, H. K. Lee, R. Sabapathy, *Release of methacrylic acid from dental composites*, **Dental Materials**, 16 (2000) 172-179.

- [62] Z. Kara, “*Dental amaçlı polimerik kompozitlerin sentez ve karakterizasyonu*” Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul, 2008.
- [63] N. B. Cramer, J. W. Stansbury, C. N. Bowman, *Recent advances and developments in composite dental restorative materials*, **J. Dent. Res.**, 90 (4) (2010) 402-416.
- [64] N. Moszner, U. Salz, *New development of polymeric dental composites*, **Prog. Polym. Sci.**, 26 (2001) 535-576.
- [65] M. M. Caruso, D. A. Davis, Q. Shen, S. A. Odom, N. R. Sottos, S. R. White, J. S. Moore, *Mechanically-induced chemical changes in polymeric materials*, **Chem Rev.**, 109 (2009) 5755-5798.
- [66] P. K. Vallittu, V. Miettinen, P. Alakuijala, *Residual monomer content and its release into water from denture base materials*, **Dent. Mater.**, 11 (1995) 338-342.
- [67] N. Moszner, U. Salz, *Recent developments of new components for dental adhesives and composites*, **Macromol. Mater Eng.**, 292 (2007) 245-271.
- [68] A. Sofou, I. Tsoupi, J. Emmanouil, M. Karayannis, *HPLC determination of residual monomers released from heat-cured acrylic resins*, **Anal Bioanal Chem.**, 385 (2005) 1336-1346.
- [69] O. Polydorou, A. König, E. Hellwig, K. Kümmerer, *Long-term release of monomers from modern dental-composite materials*, **Eur.J.Oral Sci.**, 117 (2009) 68-75.
- [70] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler* Kitabı sf.83 Gazi Kitapevi Ekim, 2007.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Selda SEZER

Doğum yeri ve Tarihi: Yeşilyurt, 14.12.1987

Adres : İnönü Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

e-posta : [seldasezer.44@gmail.com](mailto:seldasezer.44@gmail.com)

Lisans : Fen- Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, İnönü Üniversitesi (2006-2010)

Katılan bilimsel etkinlikler:

1-Selda Sezer<sup>a</sup>, Ahmet Gültek<sup>a</sup>, Turgay Seçkin<sup>a</sup>, İsmail Hakkı Uzun<sup>b</sup> Hibrit Polimerik Dental Kompozit Malzemelerinin Sentezi IV. ULUSAL POLİMER BİLİMİ ve TEKNOLOJİSİ KONGRESİ 5-8 Eylül 2012, Çanakkale

2-Ahmet Gültek<sup>a</sup>, Selda Sezer<sup>a</sup>, Turgay Seçkin<sup>a</sup>, Nilüfer Tülin Polat<sup>b</sup> Poli(metil metakrilat) Esaslı Diş Protez Kaide Malzemelerinin Halloysit Nanotüpler İle Güçlendirilmesi IV. ULUSAL POLİMER BİLİMİ ve TEKNOLOJİSİ KONGRESİ 5-8 Eylül 2012, Çanakkale